

Friedrich Czapek

Biochemie der Pflanzen

Zweiter Band



Jena, Verlag von
Gustav Fischer
1905

The D. H. Hill Library



North Carolina State College

QK861

C88

v. 2

NORTH CAROLINA STATE UNIVERSITY LIBRARIES



S01948945 /

Biochemie der Pflanzen.

Von

Dr. phil. et med. Friedrich Czapek

o. ö. Professor der Botanik in Prag.

Zweiter Band.



Verlag von Gustav Fischer in Jena.
1905.

Alle Rechte vorbehalten.

4478

Vorwort.

Das Manuskript des vorliegenden zweiten Bandes, welcher das begonnene Werk zu Ende führt, lag Anfang Dezember 1904 druckfertig vor, und es ist daher die Literatur nur bis zu dieser Zeit im Text vollständig verarbeitet. Die seither erschienenen Publikationen wurden, soweit es möglich war als nachträgliche Zitate in den Anmerkungen eingefügt. Alle anderen bis Juni 1905 auf dem Gesamtgebiet der Pflanzenbiochemie publizierten wichtigen Arbeiten der jüngsten Zeit finden sich zum Schlusse des Textes in den „Nachträgen“ kurz angeführt. Der rasche Fortschritt unserer Wissenschaft brachte es mit sich, daß die Auffassung einzelner Dinge sich während des Druckes dieses Werkes wesentlich geändert hat. So ist im Texte z. B. leider noch nicht die richtige Formel des Tryptophans wiedergegeben, welche im Nachtrage eingesehen werden wolle. Für Manches kam aber selbst der Nachtrag zu spät, und u. a. konnte die Arbeit NIKLEWSKIS durch welche die Ergebnisse A. FISCHERS bezüglich der winterlichen Fett-speicherung in Holzpflanzen bestätigt wurden, nicht mehr berücksichtigt werden.

Bereits jetzt haben zahlreiche Fachgenossen in überaus dankenswerter Weise der vom Verfasser geäußerten Bitte, ihn durch freundliche Hinweise auf Mängel und Lücken des Werkes aufmerksam zu machen, entsprochen. So konnte ich in die Nachträge eine größere Zahl wertvoller Berichtigungen und Ergänzungen zu Bd. I aufnehmen, wodurch die Brauchbarkeit des Buches erhöht wird.

Die Unvollkommenheiten seiner langen und mühevollen Arbeit darf der Verfasser auch damit entschuldigen, daß es für den Einzelnen fast ausgeschlossen ist, das hier gesteckte Ziel in befriedigender Weise zu erreichen. Ist es schon sehr schwierig, in den verschiedenen Teilen unseres Gebietes eine gute orientierende Literaturübersicht zu liefern, und die Hauptpunkte der zu lösenden Probleme zu markieren, so versagt Zeit und Kraft des Einzelstehenden leider nur zu bald bei den Versuchen, besonders empfindlich fühlbare Lücken unserer Kenntnisse durch eigene Arbeit einzuengen und mit den erzielten Ergebnissen die Darstellung zu ergänzen. Man wird zwar an verschiedenen Stellen des Buches die dahin gerichteten Bestrebungen des Verfassers erkennen; doch mußten in den allermeisten Fällen einfache Hinweise auf die zahlreichen wünschenswerten und schon mit den Mitteln der gegenwärtigen Methodik ausführbaren Experimentaluntersuchungen genügen, wo mit der tatkräftigen Hilfe einer Schar jüngerer Arbeitsgenossen die Resultate dieser Arbeiten selbst ihren Platz hätten finden können. Mögen aber auch in dieser Gestalt die Bemühungen des Verfassers, seiner Wissen-

44661

4478

schaft nach Können dienlich zu sein, Erfolg haben und Anerkennung finden, und der Biochemie reichlich Arbeitskräfte zuführen. Keinem anderen Zweige der botanischen Forschung tut energische Förderung mehr not, als der Biochemie.

Die beigegebenen Register zum ganzen Werke werden hoffentlich beim Nachschlagen gute Dienste leisten, und dem Botaniker, Chemiker, Pharmazeuten schnelle Orientierung darüber vermitteln, was man von einem bestimmten Pflanzenstoffe oder von der Chemie einer bestimmten Pflanzenart derzeit weiß. Vollständige Aufzählung sämtlicher in der Literatur aufgeführten wenig untersuchten Pflanzenstoffe lag übrigens nicht im Plane des Werkes, doch wird man alle besser bekannten Substanzen erwähnt finden.

Meinem hochgeehrten Herrn Verleger, Herrn Dr. GUSTAV FISCHER in Jena, welcher das Erscheinen des umfangreichen Werkes nach jeder Richtung in liberalster Weise gefördert hat, sage ich nochmals herzlichen und aufrichtigen Dank.

Prag, am 15. Juli 1905.

F. Czapek.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Achtundzwanzigstes Kapitel: Allgemeine Biochemie der pflanzlichen Eiweißstoffe.	
§ 1. Einleitung; Vorkommen pflanzlicher Eiweißstoffe	1
Historisches p. 2. Eiweißkristalle in Pflanzenzellen p. 4. Eiweißverbindungen; die nativen Zellproteide p. 5.	
§ 2. Die physikalischen Eigenschaften der Eiweißstoffe	5
Kristallisation p. 5. Kolloidale Eigenschaften p. 6. Koagulation p. 7. Aussalzen p. 8. Optische Eigenschaften p. 10.	
§ 3. Zusammensetzung und chemischer Charakter der Eiweißstoffe . . .	10
Elementaranalysen p. 10. Molekulargewicht p. 11. Verbrennungswärme p. 12. Salzartige Eiweißverbindungen p. 12.	
§ 4. Aufbau des Eiweißmoleküls; Eiweißhydrolyse und die Endprodukte derselben	13
Methoden p. 14. HAUSMANN'S Eiweiß-N-Analyse p. 15. A. Stoffe, welche bei der Hydrolyse Ammoniak-N liefern p. 16. B. Stoffe, welche Monamino-N liefern p. 17. Monamino-N: Glykokoll p. 18; Alanin, Tyrosin p. 19; Serin p. 20; Leucin p. 21; Pyrrolidinkarbonsäure, Tryptophan p. 23; Asparaginsäure, Glutaminsäure p. 25. C. Stoffe, welche Diamino-N liefern: Lysin p. 27; Arginin p. 28; Histidin p. 29. D. Schwefelhaltige Hydratationsprodukte p. 31. Cystin p. 31. E. Kohlenhydrate als hydrolytische Produkte p. 34. F. Anderweitige Eiweißderivate p. 35. Oxydationen p. 35; Halogeneiweiß p. 36.	
§ 5. Die eiweißartigen Spaltungsprodukte der Proteinsubstanzen: Albumosen und Peptone. Polypeptide oder komplexe Aminosäuren. Ansichten über die Konstitution der Eiweißstoffe	37
Stufenweiser Abbau bei Enzymhydrolyse p. 37. Historisches p. 38. Acidalbumine, Albuminate p. 39. Albumosen KÜHNES p. 40. Die von Hofmeisters Schule unterschiedenen Albumosen p. 41. Peptone p. 43. Peptide, Protokyrine p. 44. Polypeptide p. 45. Verbindung der Aminosäurereste untereinander p. 46.	
§ 6. Allgemeine Gesichtspunkte bezüglich der proteolytischen Enzyme . .	47
Pepsin p. 47. Trypsin, Erepsin p. 48. Labenzym p. 49. Plasteinbildung, Gerinnungsenzyme p. 50. Nachweis proteolytischer Enzyme p. 51. Chemische Natur der proteolytischen Enzyme. Messung der Wirksamkeit p. 52. Temperatureinflüsse, unterstützende und hemmende Faktoren p. 53.	
§ 7. Hinweise auf qualitative und quantitative Methoden	56
§ 8. Einteilung der Eiweißstoffe und spezielle Betrachtung der einzelnen Gruppen	57
I. Euproteine: Globuline und Albumine p. 58. II. Nukleoalbumine und Phytovitelline p. 59. III. Alkohollösliche Samenproteide, Kleber p. 61. IV. Histone und Protamine p. 61. V. Glukoproteide p. 62. VI. Nukleoproteide p. 63. Chromatin, Nukleohiston p. 64; Nukleine p. 65; Nukleinsäuren p. 66; Hydrolyse der letzteren p. 67; Nukleinbasen p. 69; Pyrimidinbasen p. 71.	
Anhang: Proteide unbekannter Natur	73

Der Eiweißstoffwechsel der Pilze und Bakterien.

Nennundzwanzigstes Kapitel: **Die Proteinsubstanzen der Bakterien und Pilze.**

§ 1. Die Eiweißstoffe der Bakterien	74
Anhang: Die Proteide der Myxomyceten	76
§ 2. Die Eiweißstoffe der Saccharomyceten	76
§ 3. Die Eiweißstoffe bei höheren Pilzen	78
Analytisches p. 78; die einzelnen Stoffe p. 79.	

Dreißigstes Kapitel: **Die Resorption von Eiweißstoffen durch Bakterien und Pilze.**

§ 1. Die proteolytischen Enzyme von Pilzen und Bakterien	80
Methodisches p. 80. Bakteriotrypsine p. 82. Hefenzyme, Trypsin und Erepsin höherer Pilze p. 83. Labenzyme p. 86.	
§ 2. Die Produkte der bakteriellen Eiweißzersetzung. Eiweißätnnis	87
Primäre und sekundäre Prozesse p. 88. Enzymatische Ammoniakabspaltung p. 89. CO ₂ -Abspaltung, Oxydationen, Reduktionen p. 90. Indolbildung p. 92. H ₂ S-Bildung p. 93.	
§ 3. Die Produkte bei der Eiweißresorption höherer Pilze	94
NH ₃ -abspaltende Vorgänge; Hefeptomaine p. 94.	

Einunddreißigstes Kapitel: **Stickstoffgewinnung und Eiweißbildung bei Bakterien und Pilzen.**

§ 1. Stickstoffverbindungen als Baustoffe und als Quelle von Betriebsenergie	95
Die Verarbeitung verschiedener Stickstoffverbindungen durch Bakterien. Verschiedene Rolle der Stickstoffverbindungen im tierischen und pflanzlichen Stoffwechsel p. 95. Fälle von Gewinnung der Betriebsenergie aus N-Verbindungen bei Pflanzen p. 97. Einfluß der Kohlenstoffquelle p. 98. Erfahrungen über Einzelfälle p. 99.	
§ 2. Die Stickstoffversorgung der Sproßpilze	100
§ 3. Stickstoffversorgung und Eiweißsynthese bei höheren Pilzen	102
Schimmelpilze p. 102. Bedeutung der α -Aminosäuren p. 103. Synthese von Aminosäuren p. 104. Nitrate u. a. N-Quellen p. 105.	
§ 4. Die bakterielle Harnstoffspaltung (Harnstoffgärung)	106
Die Erreger p. 106. Urease p. 108.	
Anhang: Spaltung von Harnsäure und Hippursäure durch Bakterien	108
§ 5. Nitratreduktion und Nitratgärung durch Bakterien (Denitrifikation)	109
Reduktion von Nitraten zu Nitriten p. 110. Reduktion von Nitraten mit NH ₃ -Bildung; Reduktion von Nitraten unter Freiwerden von Stickstoff p. 111. Denitrifikationsmikroben p. 113. Ernährung derselben p. 114. Wirkungssphäre p. 115. Chemismus der Denitrifikation p. 116.	
§ 6. Nitratbildung aus Nitrit und Ammoniak (Nitifikation) durch Bakterien	117
Historisches p. 117. Die wirksamen Mikroben p. 118. Methodisches p. 119. Kohlensäureversorgung p. 122. Hemmung durch organische Stoffe p. 123.	
§ 7. Die Assimilation von Stickstoffgas durch Bakterien	125
Dubiose Fälle bei höheren Pilzen p. 125. Mykorrhizen p. 125. Algen p. 127. A. Assimilation von Stickstoffgas durch freilebende Bakterien p. 128. Clostridium, Azotobakter p. 129. Wirkung in der Natur p. 131. Ernährung derselben p. 131. B. Assimilation von Stickstoffgas durch symbiontisch lebende Bakterien p. 133. Forschungen von BOUSSINGAULT, von HELLRIGEL und WILFARTH p. 133. SCHLOESING und LAURENT p. 135. Die Wurzelknöllchen p. 135. Bacterium radicicola p. 137. Ernährungseinflüsse auf den Effekt p. 139. Die Infektion der Leguminosen im natürlichen Boden p. 140. HILTNERs neuere Forschungen p. 142. Nitragin; die Wurzelknöllchen von Alnus p. 143. Die meisten Phanerogamen assimilieren keinen freien Stickstoff p. 144.	

Der Eiweißstoffwechsel der Samen und anderer Pflanzenorgane.**Zweihunddreißigstes Kapitel: Die Proteinstoffe reifer Samen.**

- § 1. Allgemeine Orientierung und Vorkommen 145
 Historisches p. 145. Die Aleuronkörner p. 146. Albumine, Phytovitelline p. 148. Alkohollösliche Proteide, Kleber p. 150. Nukleinsäuren p. 153.
- § 2. Methodisches und quantitative Ermittlungen 155

Dreihunddreißigstes Kapitel: Eiweißresorption bei der Samenkeimung und Eiweißregeneration im Keimling.

- § 1. Der allgemeine Verlauf der Eiweißmobilisierung 159
 Analytische Daten p. 150. Neuentstehende Eiweißstoffe p. 162. Lösung der Proteinkörner p. 163.
- § 2. Procolytische Enzyme in keimenden Samen 165
- § 3. Die Abbauprodukte der Reserveproteide bei der Keimung von Samen 165
 Primäre und sekundäre Produkte p. 169. Die Aminosäuren p. 170. Phenylalanin, Tyrosin. Leucin p. 171. Asparagin p. 173. Asparaginbildung p. 175. Glutamin p. 176. Arginin p. 177. Schwefel- und Phosphorverbindungen p. 180. Methodisches p. 181.
- § 4. Sekundäre Veränderungen der primären Produkte der Eiweißspaltung und der Vorgang der Eiweißregeneration in der Keimpflanze 182
 Tyrosin und Homogentisinsäure p. 183. Bedeutung der Asparaginansammlung in Dunkelkeimlingen p. 185.

Vierhundertdreißigstes Kapitel: Die Bildung der Reserveproteide während der Samenkeimung 187**Fünfhundertdreißigstes Kapitel: Der Eiweißstoffwechsel unterirdischer Speicherorgane.**

- § 1. Die Reserveproteide in unterirdischen Speicherorganen 189
 Formen derselben p. 189. Analytische Daten p. 190.
- § 2. Die Resorption von Reserveproteiden in unterirdischen Speicherorganen 192
 Vorkommende Aminosäuren p. 193. Nukleinsäuren p. 194.
- § 3. Eiweißbildung in unterirdischen Speicherorganen 195
 Gang der Eiweißregeneration p. 195.

Sechshundertdreißigstes Kapitel: Der Eiweißstoffwechsel in Knospen und Laubtrieben.

- § 1. Reserveproteide 197
- § 2. Resorption der Reserveproteide aus Baumzweigen 197
 Vorkommende Aminosäuren p. 198.

Siebenhundertdreißigstes Kapitel: Der Eiweißstoffwechsel der Pollenzellen 200**Achthundertdreißigstes Kapitel: Der Eiweißstoffwechsel von Früchten 201****Neunhundertdreißigstes Kapitel: Der Eiweißstoffwechsel der Laubblätter.**

- § 1. Die Proteinsubstanzen der Laubblätter. Resorptionsvorgänge 201
- § 2. Die Bildung von Proteinstoffen in den Laubblättern 204
 Befähigung hierzu p. 204. Lichteinflüsse; Nitrate als N-Quelle p. 206. Reduktion der Nitrate; Ammoniumsalze als N-Quelle p. 208. Aminosäuren als N-Quelle p. 210. Die Chloroplasten in ihrer Beziehung zur Eiweißsynthese p. 211.

Vierzehntes Kapitel: Die Aufnahme von Stickstoffverbindungen durch die Wurzeln.

- § 1. Allgemeine Bemerkungen. Resorption von Ammoniumsalzen 212
 Möglichkeit von Eiweißsynthese in Wurzelzellen p. 213. Aufnahme von NH_4 -Salzen p. 214.
- § 2. Die Aufnahme salpetersaurer Salze durch die Wurzeln und der Gehalt der Pflanzen an Nitraten 215
 Ältere Forschungen p. 215. Vorkommen von Kalisalpeter in Pflanzen p. 217. Nitratzersetzung in den Laubblättern p. 218
- § 3. Resorption organischer Stickstoffverbindungen durch Phanerogamen wurzeln 220

Einundvierzigstes Kapitel: Die Resorption stickstoffhaltiger Substanzen durch die Blätter der insektenfangenden Pflanzen (Carnivoren)	222
Verhältnisse bei Drosera p. 223. Drosophyllum p. 224. Nepenthes p. 224.	

Zweieundvierzigstes Kapitel: Der Eiweißstoffwechsel der Moose	227
--	-----

Dreiundvierzigstes Kapitel: Der Eiweißstoffwechsel der Algen	228
Analytische Daten p. 228. Ernährung von Algen mit Nitraten, Ammoniaksalzen, organischen N-Verbindungen p. 229.	

Die stickstoffhaltigen Endprodukte des pflanzlichen Stoffwechsels.

Vierundvierzigstes Kapitel: Die Senföle	232
Senfölglykoside und Myrosin p. 232. Sinigrin p. 234. Andere Glukosenföle, Sinalbin p. 236. Lauchöle p. 238.	

Fünfundvierzigstes Kapitel: Purinbasen	239
Chemische Orientierung p. 239. Koffein p. 241; Physiologie desselben p. 246. Theobromin p. 248. Theophyllin p. 250. Die übrigen Purinbasen p. 250.	

Sechsendvierzigstes Kapitel: Blausäure liefernde Glykoside (Nitrilglykoside)	252
Amygdalin p. 252. Amygdalin spaltende Enzyme p. 253. Physiologie des Amygdalins p. 255. Blausäure in Pflanzen p. 256. Sonstige Nitrilglykoside p. 257.	

Siebenundvierzigstes Kapitel: **Pyridin- und Chinolinbasen im Pflanzenreiche.**

§ 1. Allgemeine Orientierung	259
Verbreitung; Historisches p. 259. Alkaloidbegriff p. 261.	
§ 2. Darstellung, Nachweis und Vorkommen von Alkaloiden	262
Löslichkeit p. 262. Mikrochemische Methoden p. 263. Quantitative Methoden p. 264. Lokalisation in den Pflanzenorganen p. 265.	
§ 3. Bedeutung und Entstehung der Alkaloide im pflanzlichen Stoffwechsel	267
Sind keine Reservestoffe p. 267. Bedeutung als Schutzstoffe p. 269. Alkaloidbildung in den Blättern p. 269. Inkonstantes Vorkommen p. 270. Zusammenhang mit dem Eiweißstoffwechsel p. 270. Beziehungen zu Pyronderivaten p. 271; zu Aminosäuren p. 273.	
§ 4. Die Alkaloide der Pyridingruppe	273
Entstehung und Nachweis des „Pyridinkerns“ p. 274. Alkaloidreaktionen p. 275.	
§ 5. Die Pyridinbasen der Pflanzen im einzelnen	277
A. bei Kryptogamen p. 277. B. bei Gymnospermen p. 278. C. bei Monokotyledonen p. 279. Palmae; Liliiflorae p. 279. D. bei Archichlamydeen: Piperaceen p. 282. E. Fortsetzung: Alkaloide der Leguminosen p. 284. Cocabasen p. 288. F. Weitere Alkaloide aus den Familien der Geraniales; Pilocarpin p. 292. G. Sapindales p. 294. H. Rhamnales, Malvales, Parietales, Opuntiales, Myrtiflorae p. 295. Punicabasen p. 296. I. Umbelliflorae p. 297. Coniin p. 297. K. Alkaloide der Ericales, Primulales, Ebenales (Sympetalae) p. 299. L. Apocynaceae p. 299. M. Asclepiadaceae p. 301. N. Boragaceae, Verbenaceae p. 301. O. Alkaloide der Solanaceen: Nikotin p. 302. Atropingruppe p. 304. Solaningruppe p. 312. P. Alkaloide der Rubiales p. 314. Q. Campanulatae p. 315.	
§ 6. Chinolinbasen als Stoffwechselprodukte der Pflanzen	316
Entstehungsarten des Chinolinringes p. 316. Strychningruppe p. 317. Chiningruppe p. 322. Physiologie der Chinabasen p. 328. Andere Rubiaceenbasen p. 331.	
§ 7. Vom Isochinolin ableitbare Alkaloide	333
Das Isochinolin p. 333. Hydrastisbasen p. 335. Berberin p. 339. Corydalisalkaloide p. 342. Fumarin p. 344. Chelidoningruppe p. 345. Papaverin und Narkotin p. 347.	
§ 8. Alkaloide der Morphingruppe	352
Morphin p. 353. Codein p. 355. Thebain p. 356.	

Achtundvierzigstes Kapitel: **Indolderivate im pflanzlichen Stoffwechsel**

358

Chemische Orientierung p. 358. Indolproduktion bei Bakterien p. 359; bei Phanerogamen p. 360. Indigotin p. 361. Harnindikan und Pflanzenindikan p. 361; letzteres ist Indoxylglukosid p. 363. Indoxylase p. 365. Indirubin p. 368.

Neunundvierzigstes Kapitel: **Die Resorption von Sauerstoff durch die Pflanzen.**

§ 1. Allgemeine Orientierung	368
Diskussion des Begriffes „Atmung“ p. 368.	
1. Abschnitt: Die Sauerstoffatmung.	
§ 2. Historische Entwicklung der Kenntnisse	371
LAVOISIER p. 371. SAUSSURE p. 372.	
§ 3. Die Aufnahme des Sauerstoffes aus dem umgebenden Medium	373
Der Luftsauerstoff p. 373. Sauerstoff der Bodenluft p. 374. Sauerstoff des Wassers p. 376. Die Eintrittsporten des aufzunehmenden Sauerstoffes p. 377. Die Größe des Sauerstoffkonsums p. 379.	
§ 4. Der Gasaustausch in der Atmung verschiedener Pflanzenorgane . . .	379
Angaben SAUSSURES p. 379. Blätter p. 380. Blüten p. 383. Früchte p. 384. Samen p. 385. Wurzeln und Speichersprosse p. 386. Algen p. 387. Pilze p. 387. Bakterien p. 388.	
§ 5. Atmung und Entwicklungsperiode	389
Keimung der Samen p. 389. CO ₂ -Abgabe p. 390. Elementaranalytische Untersuchungen p. 391.	
§ 6. Einfluß äußerer Faktoren auf den Gang der Atmung	393
Partiärdruck des Sauerstoffes p. 393. Temperatureinflüsse p. 397. Belichtungseinflüsse p. 399. Traumatische Reize p. 400. Wassergehalt p. 401. Narkose p. 401. Chemische Reizwirkungen p. 402. Ernährungseinflüsse p. 403.	
§ 7. Produktion von Wärme in der Sauerstoffatmung und Erzeugung von Licht	406
Fälle starker Temperaturerhöhung p. 407. Lichtentwicklung bei Pilzen und Bakterien 408.	
§ 8. Die Materialien der vitalen Oxydation. Einleitung. Anorganische Materialien	411
Schwefelbakterien p. 412. Eisenbakterien p. 414.	
§ 9. Kohlenstoffverbindungen als Substrat der Sauerstoffatmung	415
Zucker und Kohlenhydrate: Oxydationen ohne Spaltung des Zuckermoleküls p. 415. Glykonsäurebildung, Sorbosebildung p. 415.	
§ 10. Produkte unvollständiger Oxydation des Zuckers unter gleichzeitiger Spaltung des Zuckermoleküls. Bildung organischer Säuren	417
§ 11. Die Oxalsäure	417
Vorkommen p. 417. Physiologie p. 422.	
§ 12. Die übrigen Pflanzensäuren	428
Apfelsäure p. 428. Weinsäure p. 432. Bernsteinsäure p. 434. Fumarsäure p. 435. Zitronensäure p. 436. Akonitsäure p. 439. Glykolsäure p. 440. Glyoxylsäure p. 441.	
§ 13. Methodische Hinweise	443
§ 14. Einige biochemische Verhältnisse der Pflanzensäuren	446
Verteilung der Acidität p. 446. Säuren in reifenden Früchten p. 448. Aufnahme und Ausscheidung von Säuren p. 454.	
§ 15. Die vollständige vitale Oxydation des Zuckers zu Kohlensäure und Wasser	455
§ 16. Die vollständige Oxydation der Fette in der Sauerstoffatmung	458
§ 17. Die Oxydation anderer stickstofffreier Verbindungen der Fettreihe in der Sauerstoffatmung	459
Essiggärung p. 459.	
§ 18. Oxydation stickstoffhaltiger Verbindungen in der Sauerstoffatmung . .	461
Verbrennung von Aminosäuren p. 461; von Tyrosin; Homogentisinsäure p. 462.	
§ 19. Die Oxydation von Benzolderivaten in der Sauerstoffatmung	464

§ 20.	Die Sauerstoffübertragung auf die zu oxydierenden Stoffe in der vitalen Oxydation. Oxydierende Enzyme oder Oxydasen	464
	SCHOENBEINS Forschungen p. 465. Oxydationstheorien p. 466. Nachweis von Oxydasen p. 468. Quantitative Feststellungen p. 469. Metalle als Cofermente p. 471. Katalasen p. 473. Peroxydasen, Oxygenasen p. 474. Verbreitung einzelner Enzyme p. 477. Tyrosinase p. 478.	

2. Abschnitt: Die Resorption chemisch gebundenen Sauerstoffes.

§ 21.	Die Anaërobiotie	481
§ 22.	Reduktion anorganischer Sauerstoffverbindungen	484
	Sulfatreduktion p. 486. Reduzierende Enzyme p. 487.	
§ 23.	Vitale Reduktion von Kohlenstoffverbindungen	488
	Farbstoffe p. 488. Ameisensäuregärung p. 489. Buttersäuregärung p. 490. Butylalkoholische Gärung p. 493.	

Fünfundfünfzigstes Kapitel: **Farbstoffe bei Bakterien und Pilzen. Stickstofffreie Endprodukte des Stoffwechsels nicht näher bekannter Natur.**

§ 1.	Produktion von Pigmenten bei Bakterien	493
Anhang:	Riechstoffe der Bakterien	496
§ 2.	Farbstoffe bei höheren Pilzen	496
Anhang:	Wenig bekannte pilzliche Stoffwechselprodukte	500
§ 3.	Flechtenfarbstoffe und Flechtensäuren	501
	Gruppe der Vulpinsäure p. 501. Usninsäure p. 503. Lakmus p. 508.	

Einundfünfzigstes Kapitel: **Gelbe und rote Phanerogamenfarbstoffe aus der Flavon- und Anthrazengruppe.**

§ 1.	Pflanzliche Stoffwechselprodukte aus den Gruppen der Flavon- und Xanthonderivate	512
	Xanthonabkömmlinge p. 513. Oxyflavone p. 515. Quercetin p. 516. Fisetin p. 521. Hämatoxylin und Brasilin p. 523.	
§ 2.	Anthrazenderivate	528
	Chrysophansäure p. 528. Einodringruppe p. 529. Alizarin-Gruppe p. 534.	

Zweiundfünfzigstes Kapitel: **Omnizellulär vorkommende cyclische Kohlenstoffverbindungen.**

§ 1.	Einleitung	537
§ 2.	Omnizellulär verbreitete Benzolderivate: ein- und mehrwertige Phenole	541
§ 3.	Chinone	548
§ 4.	Phenolalkohole, Phenolaldehyde, Phenolketone	549
§ 5.	Phencisäuren	557
§ 6.	Alicyclische Alkohole und Säuren	566
§ 7.	Die als Gerbstoffe oder als Gerbsäuren bezeichneten Phenol- und Phenolsänderivate	569
	Gallusgerbsäure p. 570. Andere Gerbsäuren p. 572. Gerbstoffreaktionen, Bemerkungen über den Begriff „Gerbstoff“ in der Botanik p. 576. Quantitative Gerbstoffbestimmung p. 578. Gerbstoffe bei Algen p. 579; bei Pilzen p. 580; in Laubblättern p. 580; in der Rinde von Holzgewächsen p. 582. Gerbstoffe des Holzes p. 584; in Rhizomen p. 585; in Früchten p. 586; in Gallen p. 587; physiologische Bedeutung der Gerbsäuren p. 587. Vorkommen von Gerbstoffen in Sekretbehältern p. 592.	
§ 8.	Naphthalinderivate im pflanzlichen Stoffwechsel	593

Dreiundfünfzigstes Kapitel: **Weniger bekannte omnizellulär verbreitete stickstofffreie Endprodukte des pflanzlichen Stoffwechsels.**

§ 1.	Die Saponine	595
§ 2.	Weitere Glykoside mit nicht näher chemisch erforschem Paarling	601
§ 3.	Andere wenig bekannte Stoffwechselendprodukte	615

Vierundfünfzigstes Kapitel: **Die stickstofffreien Endprodukte des pflanzlichen Stoffwechsels idioblastären Vorkommens.**

§ 1.	Die Sekret erzeugenden Idioblasten und die Sekretbildung	626
§ 2.	Zur allgemeinen Biochemie der Sekrete	631
§ 3.	Die einzelnen in den Sekreten vorkommenden Stoffe. Aliphatische Verbindungen	638

§ 4.	Benzolderivate	640
§ 5.	Terpengruppe: Aliphatische Terpene	650
§ 6.	Cyklische Terpene	658
	Chemische Orientierung p. 658. Eigentliche Terpene: Gruppe des Dipenten p. 662. Gruppe des Pinen p. 666. Kampfer p. 672. Thujongruppe p. 677. Menthon 678. Cineol p. 681. Sesquiterpene p. 682. Polyterpene p. 686.	
§ 7.	Die Harzsubstanzen	686
	Resinole und Resinotannole p. 688. Resene p. 690. Resinolsäuren p. 691.	
§ 8.	Die Milchsäfte und deren Stoffe	698
	Milchsaftbehälter p. 699. Physiologische Rolle des Milchsaftes p. 701. Analysen von Milchsäften p. 701. Die einzelnen in Milchsäften vorkommenden Stoffe p. 702. Guttapercha und Kautschuk p. 708.	
§ 9.	Idioblastäre Sekrete bei Pilzen	711

Die Mineralstoffe im pflanzlichen Stoffwechsel.

Fünfundfünfzigstes Kapitel: Der Stoffwechsel von Bakterien und Pilzen in Hinblick auf mineralische Bestandteile.

§ 1.	Die Aschenstoffe der Bakterien	712
§ 2.	Die Aschenstoffe der Sproßpilze	714
§ 3.	Die Aschenstoffe bei höheren Pilzen	715
	Analytische Daten p. 716. Flechten p. 718.	
§ 4.	Resorption von Aschenstoffen durch Bakterien	718
§ 5.	Resorption von Aschenstoffen bei Sproßpilzen	723
§ 6.	Die Resorption von Aschenstoffen bei höheren Pilzen	725
	Erfahrungen an Schimmelpilzen p. 725. Die Ionen der Kaligruppe p. 726. Magnesium p. 726. Eisen p. 728. Arsen p. 730. Gewinnung unlöslicher Mineralstoffe durch Pilze und Flechten p. 731.	

Sechsendfünfzigstes Kapitel: Der Mineralstoffwechsel von Samen.

§ 1.	Die Verhältnisse im reifen Samen	732
	Analytische Daten p. 733. Die einzelnen Aschenstoffe p. 738.	
§ 2.	Das Verhalten der Aschenstoffe während der Samenreife	746
§ 3.	Die Resorption der Aschenstoffe aus dem Nährgewebe bei der Samenkeimung	748

Siebenundfünfzigstes Kapitel: Der Mineralstoffwechsel von unterirdischen Reservestoffbehältern.

§ 1.	Die vorkommenden Aschenstoffe	752
§ 2.	Das Verhalten der Aschenstoffe während der Reifung unterirdischer Speicherorgane	757

Achtundfünfzigstes Kapitel: Die Mineralstoffe von Stammknospen und ihr Verhalten beim Austreiben

759

Neunundfünfzigstes Kapitel: Die Mineralstoffe des Holzes der Bäume

761

Totalaschengehalt p. 761. Kali p. 764. Kalk p. 766. Phosphorsäure p. 770.

Sechzigstes Kapitel: Die Aschenstoffe in der Rinde der Holzgewächse

774

Eiundsechzigstes Kapitel: Der Mineralstoffwechsel der Laubblätter.

§ 1.	Die Verhältnisse des Gesamtaschengehaltes	781
§ 2.	Die einzelnen Mineralstoffe	790
§ 3.	Resorption von Mineralstoffen durch Laubblätter	807
§ 4.	Sekretion von Aschenstoffen durch Laubblätter	808
§ 5.	Zum Mineralstoffwechsel der Halophyten	810
§ 6.	Mineralstoffwechsel von Wasserpflanzen	811
§ 7.	Mineralstoffwechsel phanerogamer Parasiten	813
§ 8.	Die Mineralstoffe der Moose	814
§ 9.	Die Mineralstoffe der Farnpflanzen	816

Zweihundsechzigstes Kapitel: **Der Mineralstoffwechsel der Algen.**

- § 1. Aschenanalysen 817
 § 2. Die Resorption von Mineralstoffen durch Algen 822

Dreihundsechzigstes Kapitel: **Die Mineralstoffe von Pollenkörnern** 826Vierhundertsechzigstes Kapitel: **Die Mineralstoffe von Früchten** . 827Fünfhundertsechzigstes Kapitel: **Der Mineralstoffwechsel der Wurzeln.**

- § 1. Allgemeines. Die in den Wurzelgeweben vorkommenden Aschenstoffe 831
 § 2. Die Resorption von Mineralstoffen durch die Wurzeln. Allgemeine Erfahrungen 834
 Historisches p. 834. Wurzelhaare p. 836. Quantitatives Wahlvermögen p. 837. Wasserkulturen p. 838. Physiologisches Gleichgewicht in der dargebotenen Ionennischung p. 840.
 § 3. Die Resorption der einzelnen gelösten Mineralstoffe aus dem Boden . 843
 I. Alkalimetallsalze p. 843. II. Magnesia und Kalk p. 847. III. Eisen und andere Schwermetalle p. 852. IV. Phosphorsäure und Arsen p. 858. V. Schwefel, Selen, Tellur p. 863. VI. Kieselsäure, Bor p. 864. VII. Die Halogengruppe p. 866.
 § 4. Die Resorption ungelöster Bodenbestandteile durch die Wurzeln. Ausscheidung von Substanzen durch die Wurzeln. Wechselbeziehungen zwischen den Pflanzen und dem Boden 869
 Korrosionen von Kalksteinen durch Wurzeln p. 869. Ausscheidung von CO₂ und anderen Säuren durch die Wurzeln p. 872.

Anhang: Methodische Hinweise 877

Sechshundertsechzigstes Kapitel: **Chemische Reizwirkungen.**

- § 1. Einleitung 882
 Nährstoffe und Gifte p. 883. Stimulantia p. 885.
 § 2. Chemische Reizerfolge bei der Alkoholgärung 885
 § 3. Chemische Reizerfolge bei der Sauerstoffatmung 888
 § 4. Chemische Reizerfolge auf die Kohlensäureassimilation 889
 § 5. Chemische Reizerfolge auf Protoplasmaströmung 890
 § 6. Chemische Reizerfolge bei Kern- und Zellteilung 891
 § 7. Chemische Wachstumsreize ohne Änderung der Gestalt. Anorganische Reizstoffe 892
 Stimulierende Wirkungen p. 893. Giftwirkungen durch Metalle p. 895. Verteilung des Giftstoffes zwischen Zelle und äußerem Medium p. 897. Resistenz gegen Gifte p. 898. Akkommodation an Gifte p. 899. Osmotische Wirkungen p. 900. Effekte von Molekeln und Ionen p. 901. Säurewirkungen p. 903. Hydroxylyon p. 904. Metallgifte p. 906. N-Verbindungen p. 914. Schwefel 915. Halogene p. 916.
 § 8. Fortsetzung: Wachstumsreize durch Kohlenstoffverbindungen . . . 918
 Cyangruppe p. 919. Alkohole p. 921. Aldehyde, Säuren p. 922. Purinbasen p. 924. Benzolderivate p. 924. Terpene p. 926. Alkaloide p. 927.
 § 9. Chemische Reizerfolge auf die Form der Pflanze 929
 Prinzipielles p. 929. Erfahrungen an Pilzen p. 930. Algen p. 933. Höhere Pflanzen p. 935.
 § 10. Chemische Reizerfolge beim Befruchtungsvorgange 936
 § 11. Chemische Reizerfolge in Form von Reaktionsbewegungen 941
 Bei den Droseratentakeln p. 941. Chemonastische Reizbewegungen der Ranken p. 943. Chemotropismus p. 944. Chemotaxis p. 945. Ionenwirkungen hierbei p. 949.

Nachträgliche Ergänzungen und Berichtigungen 951

Sachregister 973

Verzeichnis der Pflanzennamen 1009

Druckfehlerberichtigungen 1027

Achtundzwanzigstes Kapitel: Allgemeine Biochemie der pflanzlichen Eiweißstoffe.

§ 1.

Einleitung; Vorkommen pflanzlicher Eiweißstoffe.

Die großen Fortschritte, welche die biochemischen Kenntnisse von den Eiweißsubstanzen¹⁾ in der neuesten Phase der wissenschaftlichen Entwicklung erfahren haben, liegen fast ausschließlich auf dem Gebiete der Tierphysiologie; es wird geraumer Zeit und rüstiger Arbeit bedürfen, ehe die Pflanzenphysiologie unter Führung ihrer Schwesterwissenschaft hinsichtlich der Eiweißchemie denselben Stand erreichen wird, welchen die Kenntnis der tierischen Eiweißstoffe heute bereits einnimmt. Angesichts dieser Sachlage ist es derzeit unmöglich, eine Monographie der Pflanzeneiweißstoffe allein zu liefern, und es ist notwendig, in unserer Darstellung die Zoochemie als Leitfaden zu benützen und die vereinzelten Erfahrungen über Pflanzenproteide an geeigneter Stelle darzulegen. Dieser Vorgang ist um so eher gestattet, als man immer mehr und mehr zur Überzeugung kommt, daß pflanzliches und tierisches Protoplasma sehr analoge Eiweißstoffe enthält, und viele Erfahrungen auf tierchemischem Gebiete mit geringen Änderungen auch für die Pflanzenproteide Geltung haben.

Eine Umgrenzung des Begriffes „Eiweißkörper“ zu geben, ist sehr schwierig; eine Definition desselben wohl ganz unmöglich, trotz der vielen für außerordentlich zahlreiche Eiweißsubstanzen bezeichnenden Merkmale. Es scheint hier ähnlich zu gehen, wie mit der Abgrenzung des Begriffes „Zucker“. Die 2- bis 5-wertigen Zuckerarten stehen in entfernt ähnlichem Verhältnisse zu den Hexosen, wie die Polypeptide und Peptone zu den „Euproteinen“ (Albumin, Globulin), und vielleicht darf man den bildlichen Vergleich auch auf die Kohlenhydrate (Polysaccharide) und die komplexen Eiweißstoffe (Nukleoproteide etc.) ausdehnen, wenngleich letztere relativ noch kompliziertere Verhältnisse bieten, als die aus Hexosen kondensierten Polysaccharide. Die Polypeptide unter den Eiweißbegriff zu subsumieren²⁾, erscheint wenigstens heute nicht natürlich, während es wiederum praktisch ist, die Peptone einer-

1) Zur Orientierung über das ungeheuer angewachsene Gebiet der Eiweißliteratur sei besonders verwiesen auf O. COHNHEIM, Chemie d. Eiweißkörper, 2. Aufl., 1904. Auch in ROSCOE-SCHORLEMMERs Lehrbuch der Chemie, Bd. IX. W. RUPPEL, Die Proteine, 1900. Von älteren Zusammenstellungen seien namhaft gemacht jene in den Lehrbüchern von NEUMEISTER, HAMMARSTEN, HOPPE-SEYLER, ferner DRECHSEL [Handwörterbuch der Chem., Bd. III (1885)]. F. SCHWARZ, Cohns Beitr. z. Biol., Bd. V (1887). — 2) Vgl. TH. PANZER, Wien. klin. Wochenschr., Bd. XVI, p. 689 (1903).

seits, die komplexen Proteide andererseits mit unter den „Eiweißsubstanzen im weitesten Sinne des Begriffes“ zu belassen.

Historisches Der älteste bekannte pflanzliche Eiweißstoff ist der Kleber des Getreidemehles, mit dem sich bereits im 18. Jahrhundert BECCARIA befaßte. ROUELLE zeigte, daß ähnliche gerinnbare Stoffe im Preßsaft vieler Pflanzen nachgewiesen werden können. FOURCROY¹⁾ lenkte zuerst die Aufmerksamkeit auf die Ähnlichkeit dieser Substanzen mit tierischem Eiweiß. Auch VAUQUELIN²⁾ betonte die Analogie des im Saft von Carica Papaya enthaltenen gerinnbaren Stoffes mit dem animalischen Bluteiweiß. Die späteren Arbeiten von THÉNARD³⁾ (über Eiweißgerinnung) und von BOSTOCK⁴⁾ (über Eiweiß fallende Substanzen: Tannin, Schwermetallsalze) beziehen sich nur auf tierische Eiweißstoffe, desgleichen die ersten Elementaranalysen von Eiweiß [PROUT⁵⁾]. BRACONNOT⁶⁾ hat das Verdienst, die ersten Eiweißhydrolysen (Leim, Muskel) mit verdünnter Schwefelsäure ausgeführt zu haben (1822); er entdeckte hierbei das Glykokoll und das Leucin als Spaltungsprodukte. Den Eiweißstoff aus Bohnen- und Erbsensamen untersuchte BRACONNOT⁷⁾ gleichfalls (1827) und nannte ihn Legumin. Von Wichtigkeit sind die gleichzeitig von BERZELIUS⁸⁾ und EINHOF⁹⁾ angestellten Untersuchungen über Kleber („Pflanzenleim“⁴⁾) und „Pflanzenkäsestoff“, in welchen die biologische Übereinstimmung der tierischen und pflanzlichen Eiweißstoffe eindringlich vor Augen geführt wurde. RASPAIL¹⁰⁾ entdeckte 1829 die bekannte Farbenreaktion von Eiweiß mit Zucker und konzentrierter Schwefelsäure. GMELIN¹¹⁾ stellte Beobachtungen über das Verhalten von Eiweiß beim Erhitzen unter Druck an; BIRD¹²⁾ gewann das Natronalbuminat; MITSCHERLICH¹³⁾ sah 1837 die violette Eiweißreaktion mit Kupfervitriol in alkalischer Lösung. GAY-LUSSAC¹⁴⁾, THÉNARD, später DUMAS und CAHOUS¹⁵⁾ unterwarfen mehrere pflanzliche Eiweißsubstanzen der Elementaranalyse; der erstgenannte Forscher wies nochmals auf die

1) FOURCROY, Ann. chim., Tome III; Tome VIII, p. 113; Tome IX, p. 7 (1791). Vgl. auch SENEBIER, Physiologie, Bd. II, p. 441 (1800). — 2) VAUQUELIN, Ann. chim., Tome XLIII; Crelles Annal., 1802, Bd. II, p. 370. FOURCROY und VAUQUELIN, Ann. chim., Tome XXIII, p. 186 (1797), studierten die Wirkung konzentrierter H_2SO_4 auf tierische Stoffe. Über koagulierbare Substanzen im Saft der Bäume: VAUQUELIN, Ann. chim., Tome XXXI, p. 20 (1799). BERTHOLLETS „Zoon-säure“ (Ann. chim., Tome XXVI, p. 86 [1798]) wurde durch THÉNARD (ibid., Tome XLIII, p. 176 [1802]) als Gemenge erkannt. FOURCROY und VAUQUELIN nannten das Einwirkungsprodukt von HNO_3 auf Eiweiß acide jaune. — 3) THÉNARD, Ann. chim., Tome LXVII, p. 320 (1808). — 4) JOHN BOSTOCK, Ann. chim., Tome LXVII, p. 35 (1808). CHEVREUL, Ann. chim. phys. (2), Tome XIX, p. 38 (1821), studierte Wasseraufnahme von Eiweiß, sowie die Wirkung von Wärme und von Alkohol auf Eiweiß. — 5) W. PROUT, Schweigg. Journ., Bd. XXVIII, p. 181 (1820). [Bluteiweiß: 7,77 % H, 56,25 % C, 30 % O, 17,5 % N.] — 6) H. BRACONNOT, Gilberts Ann., Bd. LXX, p. 389 (1822). — 7) BRACONNOT, Ann. chim. phys. (2), Tome XXXIV, p. 68 (1827). Das von GORHAM, Schweigg. Journ., Bd. XXXII, p. 488 (1821) und Bizio, ibid., Bd. XXXVII, p. 377 (1823) aus Mais beschriebene „Zeïn“ war wohl ein Gemisch von Kleber u. a. Proteiden und Fett. — 8) BERZELIUS, Ann. chim. phys. (2), Tome XXXVII, p. 215 (1828). Lehrbuch d. Chem., Bd. III, p. 384 ff. (1828). Deutsch v. WÖHLER. — 9) EINHOF, Berzelius Jahresber., Bd. VII, p. 231 (1828). — 10) RASPAIL, Schweigg. Journ., Bd. LVI, p. 95 (1829). — 11) L. GMELIN, Schweigg. Journ., Bd. LVIII, p. 375 (1830). — 12) G. BIRD, Journ. prakt. Chem., Bd. IX, p. 32 (1836). — 13) C. G. MITSCHERLICH, Pogg. Ann., Bd. XL, p. 106 (1837). — 14) GAY-LUSSAC, Ann. chim. phys. (2), Tome LIII, p. 110 (1833). — 15) DUMAS u. CAHOUS, Ann. chim. phys. (3), Tome VI, p. 385 (1842). Auch BOUCHARDAT, Lieb. Ann., Bd. XLIII, p. 120 (1842); ROCHLEDER, Lieb. Ann., Bd. XLVI, p. 155 (1843) analysierte Legumin.

allgemeine Verbreitung reichlicher Eiweißmengen in Samen hin. MULDER¹⁾ erwarb sich große Verdienste um die Eiweißchemie durch die Anstellung zahlreicher Analysen, wobei er bemüht war, die Verbreitung des Gehaltes an Schwefel und Phosphor zu zeigen; er wies auch darauf hin, daß das Molekulargewicht der Eiweißstoffe ein außerordentlich hohes sein müsse. Seine Anschauungen über den Bau des Eiweißmoleküls waren jedoch wenig glücklich. MULDER nahm an, daß bei allen Eiweißkörpern ein Kern $C_{10}H_{62}N_{10}O_{12}$ („Protein“) vorhanden sei, dessen verschiedene Schwefelungs- und Phosphorungsstufen die natürlichen Eiweißkörper darstellen, auch sollten „Proteinoxyde“ im Tierkörper vorkommen. LIEBIG²⁾ und einige seiner Schüler haben in mustergiltigen Untersuchungen seit 1840 den Grundstein zur heutigen Eiweißchemie gelegt, und manche Anschauungen, welche, wie die nahe Verwandtschaft des Legumin mit Milchkasein, später beiseite gedrängt wurden, sind in neuester Zeit wieder zu Ehren gekommen. LIEBIG unterschied Pflanzeiweiß (koagulierbar, durch Säuren nicht fällbar), Pflanzenkäsestoff (nicht koagulierbar, durch Säure fällbar), und Pflanzenfaserstoff. Er und LASKOWSKI³⁾ wiesen den Schwefelgehalt der MULDERschen „Protein“-präparate nach; LIEBERKÜHN⁴⁾ zeigte, daß Phosphor kein allgemeiner Eiweißbestandteil sei, wie MULDER angenommen hatte. In LIEBIGS Laboratorium entwickelte sich auch die Anschauung, daß Elementaranalysen von Eiweißstoffen sehr wenig über die Natur dieser Substanzen lehren, und daß man durch hydrolytische Spaltung und Sicherstellung der Abbauprodukte viel weiter kommt⁵⁾. HINTERBERGER⁶⁾ wies bei der Schwefelsäurehydrolyse von Ochsenhorn Leucin und Tyrosin nach. Auf dieser Bahn schritt die spätere Arbeit rüstig fort, und für die pflanzlichen Eiweißstoffe zeigen die Untersuchungen von RITTHAUSEN⁷⁾ auf das glänzendste, welche gewaltigen Fortschritte hierdurch angebahnt worden waren. An den Namen SCHÜTZENBERGERS knüpfen sich weitere Erfolge auf dem Gebiete der Eiweißhydrolyse, und gerade die letzte Phase in der Entwicklung der Eiweißchemie hat gezeigt, welche außerordentlichen Erfolge noch fortdauernd durch Verbesserung der Methodik hier zu erzielen sind. KÜHNE, und für pflanzliche Proteine dessen Schüler OSBORNE und CHITTENDEN, in neuester Zeit HOFMEISTER und zahlreiche Schüler, sodann E. FISCHER haben die Kenntnis vom hydrolytischen Abbau der Eiweißstoffe, und von den ersten noch eiweißartigen Spaltungsprodukten mit hervorragendem Erfolge gefördert. Von großer Wichtigkeit war endlich die Ausbildung der Darstellungs- und Trennungsmethodik durch Verwendung von Neutralsalzlösungen als Solventien (HOPPE-SEYLER, WEYL, SCHMIEDEBERG, DRECHSEL u. a.), die zu überraschenden Ergebnissen in der Gewinnung gut kristallisierender Eiweißpräparate (F. HOFMEISTER und seine Schüler) geführt hat. Die Verdienste zahlreicher anderer hervorragender Forscher aufzuzählen, fällt

1) MULDER, Pogg. Ann., Bd. XL, p. 253 (1837); Bd. XLIV, p. 443 (1838); Journ. prakt. Chem., Bd. XVI, p. 129 (1839), p. 297 (1839); Berzelius Jahresber., Bd. XIX, p. 642 (1840); Journ. prakt. Chem., Bd. XXXI, p. 281 (1844). Vers. ein. physiol. Chem. (1844), p. 300 ff.; Journ. prakt. Chem., Bd. XLIV, p. 503 (1848). — 2) J. v. LIEBIG, Lieb. Ann., Bd. XXXIX, p. 128 (1841); Ann. chim. phys. (3), Tome IV, p. 186 (1842); Lieb. Ann., Bd. LVII, p. 131 (1846). — 3) N. LASKOWSKI, Lieb. Ann., Bd. LVIII, p. 129 (1846). — 4) N. LIEBERKÜHN, Pogg. Ann., Bd. LXXXVI, p. 117 (1852). — 5) Vgl. die Arbeit von GUCKELBERGER, Lieb. Ann., Bd. LXIV, p. 39 (1848), deren Resultate allerdings noch nicht klar waren. — 6) F. HINTERBERGER, Lieb. Ann., Bd. LXXI, p. 70 (1849). — 7) H. RITTHAUSEN, Die Eiweißkörper der Getreidearten etc., 1872.

nicht mehr in den Rahmen dieser kurzen historischen Darstellung, welche mehr die ältere Entwicklungsperiode der Eiweißchemie zu berücksichtigen hatte.

Angaben über Vorkommen. Angesichts der noch äußerst lückenhaften Kenntnisse von pflanzlichen Eiweißstoffen können nur vereinzelte Befunde näher besprochen werden. Die meisten Eiweißsubstanzen des Pflanzenkörpers wie jene des Tierkörpers liegen in kolloidaler Lösung oder als feste Körper von verschiedensten Quellungsständen, die unter den Begriff der Hydrogele fallen, vor. Doch ist es von den meisten Eiweißkörpern der Blätter, Wurzeln, also der wichtigsten Organe der Pflanzen, gänzlich unbekannt, in welchem Zustande sie vorkommen und ob sie sich im Zellsafte oder im Protoplasma finden; insbesondere die komplexen Proteide der Pflanzen sind fast völlig unerforscht.

Am besten bekannt sind jene Proteinsubstanzen, welche zu den Reservestoffen des Organismus zählen. Die pflanzlichen Reserveproteine, welche, wie weiter unten zu erwähnen sein wird, mit den tierischen Dottereisweißstoffen Analogien bieten, kristallisieren leicht, sehr häufig in der Zelle selbst, und waren die ersten kristallisierten Eiweißstoffe, welche man kennen gelernt hat. Über Eiweißkristalle in Pflanzenzellen existiert eine große Literatur.

TH. HARTIG¹⁾ war 1855 der erste Entdecker derselben, RADLKOFER²⁾ verglich diese Gebilde mit richtigem biologischen Blicke mit den kristallinen Dotterplättchen mancher Tiere. NÄGELI³⁾ wollte die Phytovitelinkristalle wegen ihrer Quellungsfähigkeit und der unvollkommenen Konstanz ihrer Winkel als „Kristalloide“ von echten Kristallen unterschieden wissen, doch wies schon W. HOFMEISTER⁴⁾ darauf hin, daß sich diese Ansicht kaum aufrecht erhalten läßt. Manche Formen, wie die von COHN⁵⁾ erkannten Kristalle der äußersten Parenchymlagen der Kartoffelknollen, sind reguläre Kristalle, andere, wie die wohlbekannten Kristalle der Proteinkörner in dem Samennährgewebe von Bertholletia, Ricinus, Myristica, Musa, sind hexagonal-rhomboedrisch [SCHIMPER⁶⁾, ZIMMERMANN⁷⁾]. Auf die zahlreichen beschriebenen Fälle, wo Eiweißkristalle in verschiedenen Organen von Phanerogamen⁸⁾, von Algen⁹⁾

1) TH. HARTIG, Bot. Ztg., 1855, p. 881. — 2) L. RADLKOFER, Über Kristalle proteinartiger Körper, 1859. — 3) NÄGELI, Mitteil. bayr. Akad. München, Bd. II, p. 220 (1862); ferner SCHIMPER, Dissert. Straßburg, 1878. Über Quellung und Gestaltveränderung dieser Kristalle, DUFOUR, Dissert. Lausanne, 1882. — 4) W. HOFMEISTER, Pflanzenzelle, p. 395, Anm. 1 (1867). — 5) F. COHN, Jahresber. Schles. Ges. f. vaterl. Kult., 1859, p. 72; zuerst gesehen wurden sie von BAILEY, 1845. — 6) A. F. W. SCHIMPER, Zeitschr. Kristallogr. u. Min., Bd. V, p. 131 (1881). — 7) A. ZIMMERMANN, Schenke Handbuch d. Bot., Bd. III, 2. Teil, p. 575 (1887). — 8) Zusammenfassende Angaben bei TSCHIRCH, Angew. Pflanzenanat., p. 48 (1889). Kristalle in rindenständigen Schleimschläuchen bei Abies: HÖHNEL, Sitz. Wiener Akad., Bd. LXXXIV (I), p. 589 (1881). In jungen Kartoffeltrieben: SORAUER, Annal. d. Landwirtsch., Bd. LI, p. 11. In wurzelfaulen Kartoffelpflanzen: HEINRICH, Ber. bot. Ges., Bd. IX, p. 287 (1891). Im Parenchym von Euphorbia splendens: FRY, Ann. of Bot., Vol. V, p. 413 (1891). In Pollenschläuchen: HUIE, La Cellule, Tome XI, p. 83 (1895). In Blütenteilen verschiedener Leguminosen: BACCARINI, Bot. Centr., Bd. LXV, p. 391 (1896). Phytolacca: KRUCH, Acc. Lincei (5), Tome V, p. 364 (1896). Bei Farnen: G. KRAUS, Jahrb. wiss. Bot., Bd. VIII, p. 426. POIRAULT, Ann. sc. nat. (7), Tome XVIII, p. 113 (1893). Cycadeen: WARMING, Bot. Ztg., 1878, p. 737. — 9) Bei Florideen, Acetabularia, Codium: J. KLEIN, Flora 1877, No. 19, p. 289; Just Jahresber., 1879, Bd. I, p. 11; Flora, 1880, No. 5; WAKKER, Just Jahresber., 1886, Bd. I, p. 25; BERTHOLD, Protoplasmamechanik (1886), p. 57; LEITGER, Sitz. Wien. Akad., Bd. XCVI, p. 13 (1887); WAKKER, Jahrb. wiss. Bot., Bd. XIX, p. 423 (1888); BRUNS, Ber. bot. Ges., Bd. XII, p. 178 (1894).

und Pilzen¹⁾ vorkommen, kann hier nicht näher eingegangen werden. Erwähnt sei das bemerkenswerte und häufige Vorkommen von Eiweißkristallen als Einschlüsse von Zellkernen²⁾, ferner die Beobachtungen über Phytovitellinkristalle in Chlorophyllkörnern und Leukoplasten³⁾.

Den Einfluß reichlicher Stickstoffzufuhr auf die Intensität der Vitellinablagerung hat STOCK⁴⁾ festgestellt.

Aus ihrer Lösung lassen sich diese Eiweißkristalle relativ sehr leicht wiederum kristallinisch darstellen, wie zuerst MASCHKE⁵⁾ gezeigt hat, und spätere nach vervollkommenen Methoden angestellte Versuche von SCHMIEDEBERG⁶⁾, DRECHSEL⁷⁾ und GRÜBLER⁸⁾ ergeben haben.

Hier sei auch noch schließlich der Frage gedacht, ob Eiweißstoffe im Organismus mit nichteiweißartigen Substanzen chemisch gebunden vorkommen. Am meisten Wahrscheinlichkeit besitzt von einschlägigen Angaben die Existenz von Lecithin-Eiweißverbindungen [„Lecithalbumin“ von LIEBERMANN⁹⁾]; dieselben sollen Stoffe von stark saurem Charakter sein. Weniger wahrscheinlich ist das von NERKING¹⁰⁾ behauptete Vorkommen von Fett-Eiweißverbindungen, welches von POSNER und GIES¹¹⁾ in Abrede gestellt worden ist.

Daß man bei der Darstellung viele Proteide nicht unzersetzt und nicht in ihrer nativen Beschaffenheit gewinnt, ist wohl gewiß, und wir sind deshalb noch weit entfernt davon, die Eiweißsubstanzen der lebenden Zelle in ihren Eigenschaften beurteilen zu können. Es ist jedoch zwischen dieser Auffassung und der von manchen Forschern, z. B. O. LOEW¹²⁾ über das „lebende Eiweiß“ geäußerten Meinung wohl zu unterscheiden, und ich vermag jenen allzuweit gehenden Spekulationen, die sich vom Boden exakter Forschung ganz getrennt haben, nicht zu folgen.

§ 2.

Die physikalischen Eigenschaften der Eiweißstoffe.

Kristallisation. Bis in die neuere Zeit waren die Phytovitelline neben den tierischen Dotterplättchen und dem Hämoglobin die einzigen

1) Sporangienstiele v. Mucorineen: J. KLEIN, Jahrbüch. wiss. Bot., Bd. VIII, p. 305; v. TIEGHEM, Ann. sc. nat. (6), Tome V, p. 32. Basidiomyceten: CH. VAN BAMBEKE, Bull. Ac. Roy. Belg. 1902, No. 4, p. 227; Botan. Literaturbl., 1903, p. 19. — 2) Sehr leicht zu sehen in der Perigonepidermis von Albucaarten: RACIBORSKI, Flora, 1897, p. 75. Zuerst wurden Zellkernkristalle von RADLKOFER bei Lathraea nachgewiesen. Bei Pinguicula und Utricularia durch J. KLEIN, Cohns Beiträge Bd. III, p. 163 (1880) und RUSSOW, Dorpater Naturforsch. Ges., 1880. Bei Pirola (Torus) von RAUNKJÄR, Just Jahresber., 1882, Bd. I, p. 409; 1883, Bd. I, p. 160. Stylidium: RAUNKJÄR, Bot. Centr., Bd. XXX, p. 236 (1887). Hyacinthus: LEITGER, Mitteil. bot. Inst. Graz, p. 115. Färbung: A. ZIMMERMANN, Ber. bot. Ges., Bd. VIII p. (47) (1890); Zeitschr. wiss. Mikr., Bd. X, p. 211 (1893). Convolvulus; BORZI, Just Jahresber., 1894, Bd. I, p. 433. In Haaren: KALLEN, Flora, 1882, p. 65. SCHENCK, Dissert., Über zentrifugale Wandverdickungen. Bonn, 1884. Verhalten bei Karyokinese: ZIMMERMANN, Beitr. Morph. Phys. d. Pflanzenzelle, Heft 2 (1891). — 3) SCHIMPER, Bot. Ztg., 1883, p. 809; ZIMMERMANN, l. c. (1891); SCHIMPER, Jahrb. wiss. Bot., Bd. XVI, p. 1. — 4) G. STOCK, Cohns Beitr. z. Biol., Bd. VI, p. 213 (1892). — 5) O. MASCHKE, Journ. prakt. Chem., Bd. LXXIV, p. 436 (1858); Bot. Ztg., 1859, p. 441; R. SACHSSE, Sitz. Naturf. Ges. Leipzig, Bd. III, p. 23 (1876). — 6) O. SCHMIEDEBERG, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. I, p. 205 (1877). — 7) E. DRECHSEL, Journ. prakt. Chem., Bd. XIX, p. 331 (1879). — 8) G. GRÜBLER, ibid., Bd. XXIII, p. 97 (1881). Auch RITTHAUSEN, ibid., 481. — 9) L. LIEBERMANN, Pflüg. Arch., Bd. LIV, p. 573 (1893). — 10) J. NERKING, ibid., Bd. LXXXV, p. 330 (1901). — 11) R. POSNER u. GIES, Americ. Journ. Physiol., Vol. VII, p. 331 (1902). — 12) Vgl. O. LOEW, The proteids of living matter. Science, Vol. XI, p. 930 (1900) und frühere Arbeiten dieses Forschers.

bekannten kristallinen Eiweißstoffe, und erst 1889 gelang es HOFMEISTER¹⁾ zu beweisen, daß man durch geeignete Mittel, wobei langsame Konzentrierung der Lösung von Eiweiß in halbgewässriger Ammonsulfatlösung sich trefflich bewährte, Hühnerei-Albumin schön kristallisiert gewinnen kann. HOPKINS und PINKUS²⁾ fanden, daß ein sehr kleiner Zusatz von Essigsäure hierbei begünstigend wirkt. Man hat später noch eine Reihe tierischer Eiweißstoffe (z. B. Serumalbumin, Laktalbumin) nach diesem Verfahren zur Kristallisation gebracht. Auf pflanzliche Eiweißstoffe ist das Verfahren leider noch sehr wenig angewendet worden³⁾. Die drei genannten Albumine scheinen nach WICHMANN⁴⁾ isomorphe Kristalle zu bilden. Erwähnung verdient hier auch, daß zu den „Proteiden im weitesten Sinne“ zählende Farbstoffe schön kristallisieren: im Pflanzenreiche, wie MOLISCH⁵⁾ nachgewiesen hat, das Phykocerythrin der Florideen und das Phykocyan der Spaltalgen; im Tierreiche, wie schon lange bekannt⁶⁾, das Hämoglobin. Manche Angaben über kristallisierende Eiweißstoffe sind unsicher und unbestätigt geblieben, insbesondere einige Angaben über kristallisierbare Albumosen und Peptone.

Eine Sammlung der Vorschriften zur Herstellung künstlicher Eiweißkristalle findet sich in der zusammenfassenden Darstellung über Eiweißkristallisation von FR. N. SCHULZ⁶⁾. Man hat mit Recht von vielen Seiten diese Methodik als sehr wichtig für die Beschaffung reinen Untersuchungsmaterials hingestellt, doch ist nicht außer Betracht zu lassen, daß die Adsorptions- und Quellungsphänomene in hohem Grade zeigenden Eiweißkristalle nicht in allen Fällen für absolute Reinheit Gewähr leisten können, wie andere Kristalle. Auch die natürlichen Eiweißkristalle bergen nach SCHIMPER vielleicht eingeschlossene Beimengungen, indem bei Einwirkung von Glycerin ein Teil in Lösung geht, ein Teil jedoch als festes Skelett vom Lichtbrechungsvermögen des Wassers zurückbleibt⁷⁾.

Die kolloidalen Eigenschaften der Eiweißkörper. Die meisten Eiweißstoffe besitzen die Eigenschaften von „Kolloiden“ in typischer Weise; doch zeigen sich speziell bei den Albumosen und Peptonen zahlreiche Übergangsstufen zum Verhalten von „Kristalloiden“, welche besonders in der verminderten Viskosität der Lösungen, der gesteigerten Diffusionsfähigkeit, der Löslichkeit in Alkohol sowie im Verluste der Koagulationsfähigkeit und der Aussalzbareikeit sich ausprägen.

Eiweißlösungen bilden leicht bleibenden Schaum. Etwas konzentriertere Lösungen passieren auch Filterpapier nur langsam. Unter er-

1) F. HOFMEISTER, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XIV, p. 163 (1889); Bd. XVI, p. 187 (1891). Ferner GABRIEL, *ibid.*, Bd. XV, p. 456 (1891); BONDZYNSKI u. ZOJA, Bd. XIX, p. 1 (1894); MORACZEWSKI, Bd. XXI, p. 71 (1895); Bd. XXV, p. 252 (1898); GÜRBER, Sitz. Würzburg. phys.-med. Ges., 1894, p. 142, 1896, p. 117; KRIEGER, Dissert. Straßburg, 1899; FR. N. SCHULZ, Zeitschr. phys. Chem., Bd. XXIX, p. 86 (1899); PANORMOFF, Bull. soc. chim. (3), Tome XVIII, p. 595 (1897); WORMS, MAXIMOWITSCH, Chem. Centr., 1901, Bd. II, p. 1229; REICHERT, Amer. Journ. Physiol., Vol. IX, p. 97 (1903); M. COHN, Zeitschr. phys. Chem., Bd. XLIII, p. 41 (1904). — 2) HOPKINS u. PINKUS, Journ. of Physiol., Vol. XXIII, p. 130 (1898). — 3) Angaben z. B. bei GABRIEL, l. c. Das von RÜMLER, Ber. chem. Ges., Bd. XXXV, p. 4162 (1902), angegebene Verfahren dürfte hierbei gute Dienste leisten. — 4) WICHMANN, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXVII, p. 575 (1899). — 5) MOLISCH, Botan. Ztg., 1894, p. 177; 1895, p. 131. — 6) Literatur bei FR. N. SCHULZ, Kristallisation v. Eiweißstoffen (1901), p. 21 ff. — 7) SCHIMPER, NÄGELI, l. c.; PFEFFER, Jahrbuch. wiss. Bot., Bd. VIII (1872), dachte an eine chemische Spaltung durch Glycerin; definitiv entschieden ist die Frage noch nicht.

höhten Druck lassen sich die meisten Eiweißlösungen durch tierische Membranen oder auch Tonfilter hindurch pressen¹⁾. Die innere Reibung der Eiweißlösungen ist außerordentlich groß²⁾.

Eiweißlösungen besitzen einen sehr großen elektrischen Leitungswiderstand, wie die Untersuchungen von STEWART³⁾ gezeigt haben. Doch bilden die Eiweißstoffe nach den Feststellungen von SJÖQVIST⁴⁾ sowie BUGARSZKY und LIEBERMANN⁵⁾ mit Säuren und Basen Salze, welche meßbar in wässriger Lösung elektrolytisch dissoziiert sind. SACKUR²⁾ schloß aus der Leitfähigkeit des Kaseinnatriums, daß Kasein eine mindestens vierbasische Säure darstellt. Bei der tryptischen Eiweißspaltung nimmt die Leitfähigkeit bis zu einer gewissen Grenze zu⁶⁾.

Die Eiweißhydrosole koagulieren unter verschiedenen Verhältnissen leicht. Bekannt ist die Ausscheidung von Eiweißkoagulationen beim Erhitzen; aber schon anhaltendes Schütteln vernagt, wie RAMSDEN⁷⁾ zeigte, denselben Effekt zu erzielen, ebenso auch Kontakt mit gebranntem Ton oder Tierkohle vermöge deren Oberflächenwirkung [HERMANN⁸⁾]. Doch sind die Koagula verschieden, je nach dem Wege, auf dem sie entstanden sind. Es handelt sich hier um keinen unkehrbaren Vorgang; das Koagulum ist im Lösungsmittel dauernd unlöslich geworden, das Eiweiß „dauernd denaturiert“. Auch Chloroform scheint nach verschiedenen Beobachtungen eiweißkoagulierende Eigenschaften zu haben⁹⁾. Thiosinamin bringt nach OEFELE¹⁰⁾ koaguliertes Eiweiß in Lösung. Für die Kochkoagulation ist die Temperatur bei den einzelnen Eiweißstoffen spezifisch different und oft charakteristisch. Doch hat, wie FARMER¹¹⁾ gezeigt hat, die Vorbehandlung mitunter deutlichen Einfluß, so daß ein im Vakuum getrocknetes Eiweiß Lösungen gibt, die viel schwieriger gerinnen als Lösungen aus ungetrocknetem Eiweiß. Die kompliziert aufgebauten Proteide koagulieren meist schon bei niedriger Temperatur als einfache Albumine und Globuline. Die Schnelligkeit und Vollständigkeit der Koagulation wird namhaft gesteigert durch Gegenwart einer minimalen Säuremenge, was von praktischer Bedeutung ist, denn in sehr schwach essigsaurer Lösung gelingt es, das Eiweiß durch Erwärmen vollständig auszufällen. Die Hitze koagulation unterbleibt nach vielen Erfahrungen¹²⁾ in Eiweißlösungen, welche durch lange Dialyse möglichst von Mineralsalzen befreit worden sind. Die Gegenwart mancher Stoffe

1) Über Druckfiltration von Eiweiß: GOTTWALT, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. IV, p. 423 (1880); RÜNEBERG, *ibid.*, Bd. VI, p. 508 (1882); HARRIS, Journ. of Physiol., Vol. XXV, p. 207 (1900); Temperatureinflüsse: LOEWY, Zeitschr. phys. Chem., Bd. IX, p. 337 (1885). — 2) Hierzu O. SACKUR, Zeitschr. physikal. Chem., Bd. XLI, p. 679 (1902); POSTERNAK, Annal. Inst. Pasteur, Tome XV, p. 85 u. 451, hat eine ausführliche Theorie der Eiweißlösungen zu entwickeln versucht. — 3) G. N. STEWART, Proc. roy. soc. Edinburg, Vol. XV, p. 399 (1888). — 4) J. SJÖQVIST, Skand. Arch. Physiol., Tome V, p. 277 (1894). — 5) BUGARSZKY u. LIEBERMANN, Pflüg. Arch., Bd. LXXII, p. 51 (1898). — 6) Vgl. OKER-BLOM, Skand. Arch. Physiol., Tome XIII, p. 359 (1902). Über den osmotischen Druck von Eiweißlösungen: E. W. REID, Journ. of Physiol., Vol. XXXI, p. 438 (1904). — 7) W. RAMSDEN, Dubois Arch., 1894, p. 517. — 8) L. HERMANN, Pflüg. Arch., Bd. XXVI, p. 442 (1881). — 9) Vgl. F. KRÜGER, Zeitschr. Biolog., Bd. XLJ, p. 341 (1901); Beitr. z. chem. Physiol., Bd. III, p. 67 (1903); O. LOEW u. Aso, Chem. Centr., 1902, Bd. II, p. 388; SALKOWSKI, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXI, p. 329 (1900). — 10) OEFELE, Pharm. Centralhalle, Bd. LXIII, p. 1 (1902). — 11) J. BR. FARMER, Proc. Roy. Soc., Vol. LXVI, p. 329 (1900). — 12) Hierüber: ARONSTEIN, Pflüg. Arch., Bd. VIII, p. 75 (1874); HARNACK, Ber. chem. Ges., Bd. XXII, p. 3046 (1889); Bd. XXIII, p. 3745 (1890); PAULI, Pflüg. Arch., Bd. LXXVIII, p. 315 (1899); VARENNE, Bull. soc. chim., Tome XLV, p. 427 (1886). Die von MATHIEU u. URBAIN, Compt. rend., Tome LXXVII, p. 706 (1873), über die Ursachen der Hitze koagulation aufgestellte Ansicht ist sicher unzutreffend.

hemmt die Hitzekoagulation von Eiweißstoffen: so Pyridin, Cholin, Harnstoff¹⁾, ferner Kontakt mit metallischem Silber²⁾, und bekanntlich auch Formaldehyd³⁾. Von besonderem einschlägigen Interesse ist endlich die von SPIRO⁴⁾ studierte Herabsetzung der Koagulationstemperatur durch einwertige Alkohole, wobei höhere Alkohole schon in geringeren Dosen wirken, als die niederen Alkohole. Die mehrwertigen Alkohole (Glyzerin, Mannit, Zucker) hemmen im Gegensatze hiezu die Koagulation. Auch alkoholische Salzlösungen zeigen nach SPIRO koagulationshemmende Wirkung.

Durch Alkohol gefälltes Eiweiß verliert nach längerem Kontakt mit starkem Alkohol gleichfalls seine Löslichkeit in Wasser. Analoge Wirkungen beobachtete HOFMEISTER auch an Eiweißkristallen⁵⁾.

Die Fähigkeit von Kolloidlösungen eine kolloidale Goldlösung gegen die fallende Wirkung eines NaCl-Zusatzes zu schützen, findet sich auch bei Eiweiß, und wurde von SCHULZ und ZSIGMONDY⁶⁾ dazu benützt, um für einzelne Eiweißspecies eine charakteristische „Goldzahl“ zu ermitteln.

Die Oberflächenattraktion tritt bei Eiweißstoffen stark zutage. Eiweißfällungen reißen viele Stoffe mit zu Boden, insbesondere andere Kolloide. Proteolytische Enzyme werden durch Fibrinflocken stark gespeichert. Auch künstliche Eiweißkristalle zeigen gegenüber Salzen und Farbstoffen diese Erscheinung in hohem Maße. HEIDENHAIN⁷⁾ hat sich hinsichtlich der für die Histologie wichtigen Eiweißfärbung durch Anilinfarben bemüht, den Anteil festzustellen, welcher auf Rechnung wirklicher chemischer Verbindung von Farbstoff mit Eiweiß zu setzen ist.

Von größtem theoretischen und praktischen Interesse ist das Verhalten der Eiweißhydrosole gegen Salze. Die durch Neutralsalze der Alkalimetalle sowie des Magnesiums bewirkten Fällungen sind reversible Zustandsänderungen; sie lassen sich durch genügende Verdünnung mit Wasser oder Ausdialysieren des Salzes wieder rückgängig machen. Das Gleiche gilt jedoch nicht von den Eiweißfällungen mit Schwermetallsalzen, welche nicht umkehrbare Zustandsänderungen darstellen⁸⁾. Daß es Fällungen gibt, welche anfangs reversible Änderungen bedeuten, bei denen jedoch der Eiweißniederschlag sehr bald in unlösliche Form übergeht, lehrt die Eiweißfällung mit Alkohol und anderen organischen Solventien. SPIRO⁴⁾ hat mit Recht betont, daß kein ausreichender Grund existiert, die Salz- und Alkoholfällungen als prinzipiell verschiedene Erscheinungen anzusehen. Da beim Aussalzen mit Neutralsalzen auch längerer Kontakt mit der Salzlösung dem Eiweiß nichts schadet, hat diese Prozedur bei der Darstellung, Trennung und Reinigung von Eiweißsubstanzen ungeheürere Bedeutung erlangt, insbesondere seit

1) Vgl. SPIRO, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXX, p. 182 (1900); RAMSDEN, Journ. of Physiol., Vol. XXVII, p. XXIII (1902). — 2) SCHADEE VAN DER DOES, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXIV, p. 351 (1897); CLAUTRIAU, Bull. soc. belg. Micr., Vol. XVIII, p. 157, gibt dieselbe Wirkung von Spuren Eisenvitriol an. — 3) Hierzu BLUM, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXII, p. 127 (1896); SCHWARZ, ibid., Bd. XXXI, p. 460 (1901); BENEDICENTI, Arch. Anat. Physiol., 1897, p. 210. — 4) K. SPIRO, Hofmeisters Beiträge, Bd. IV, p. 300 (1903). — 5) Über Eiweißfällung durch Alkohol auch M. CHR. TEBB, Journ. of Physiol., Vol. XXX, p. 25 (1904). — 6) SCHULZ u. ZSIGMONDY, Hofmeisters Beiträge, Bd. III, p. 137 (1903); für Albumosen: E. ZUNZ, Arch. internat. de physiol., Tome I, p. 427 (1904). — 7) HEIDENHAIN, Pflüg. Arch., Bd. XC, p. 115 (1902); Bd. XCVI, p. 440 (1903); Zeitschr. wiss. Mikrosk., Bd. XIX, p. 431 (1903). — 8) Nach G. GALEOTTI, Zeitschrift physiol. Chem., Bd. XL, p. 492 (1903), wären allerdings selbst die Schwermetall-Eiweißfällungen entgegen der allgemeinen Anschauung als reversible Vorgänge aufzufassen.

HEYNSIUS¹⁾ und KÜHNE²⁾ im Ammonsulfat ein äußerst wirksames Salz entdeckten, und die Untersuchungen von HOFMEISTER und LEWITH³⁾ die theoretischen Grundzüge der Aussalzungsmethoden klarlegten. Die Konzentration, bei welcher ein Salz einen Eiweißstoff zu fällen beginnt, ist, wie HOFMEISTER sagt, „ebenso charakteristisch für den Eiweißstoff, wie etwa der Löslichkeitsgrad für einen kristallisierten Körper“. Bei zahlenmäßigen Angaben führt man die Zahl der Kubikcentimeter einer kaltgesättigten Lösung an, welche in 10 ccm Eiweiß + Salz + Wasser vorhanden sein muß, damit die Ausscheidung beginnt, resp. vollendet ist. OSBORNE und HARRIS⁴⁾ haben für eine größere Anzahl von Reserveproteiden aus Pflanzensamen in ähnlicher Weise die Fällungsgrenzen gegen Ammonsulfat ermittelt. Die umfassenden Versuche HOFMEISTERS bewiesen, daß nicht alle Salze gleich gut wirksam sind. Doch waren die Salze einbasischer Säuren und einwertiger Basen sowohl auf Eiweiß als auf kolloidales Fe_2O_3 und Ölseife in äquimolekularer Lösung annähernd gleichgut wirksam. Im allgemeinen fand HOFMEISTER die Wirkung additiv zusammengesetzt aus der Wirkung beider Ionen. PAULI⁵⁾ hat nun in Kombinationsversuchen die sehr bemerkenswerte Tatsache ermittelt, daß manche Salze die Fällung durch andere Salze verhindern können; er glaubt deshalb, daß die Wirkung der Ionen keine gleichnige, sondern eine antagonistische ist. Weil H-Ionen fällend wirken, kommt PAULI zur Annahme, daß Kationen fällen, Anionen Fällung hindern, und stellt für die Wirkungsgröße der Ionen folgende Reihen auf:

fallend: $\text{Mg} < \text{NH}_4 < \text{K} < \text{Na} < \text{Li}$
 Fällung hindernd: $\text{CNS} > \text{J} > \text{Br} > \text{ClO}_3 > \text{NO}_3 > \text{Cl} > \text{Acetat} > \text{Tartr.} > \text{Citr.}$
 $> \text{PO}_4 > \text{SO}_4 > \text{F}$

Bei den irreversiblen Eiweißfällungen durch Erdalkalisalze scheidet nach PAULI⁶⁾ nicht allein das Kation über die Wirksamkeit, sondern in bedeutendem Maße auch das Anion. Hingegen kommt bei der fallenden Wirkung der Schwermetalle so gut wie ausschließlich das Kation in Betracht, und die Natur des Anion ist für den Fällungseffekt ohne Einfluß.

In der zitierten Arbeit von SPIRO ist näher einzusehen, was für Vermutungen sich derzeit für die Ursachen der verschiedenen Fällungswirksamkeit der Kationen ergeben. SPIRO hat auch den überzeugenden Nachweis geführt, daß es sich bei der Eiweißaussalzung nicht um Entstehung einer Eiweißsalzverbindung handeln kann, sondern nur um einen Fall der Verteilung eines Stoffes zwischen zwei Lösungsmitteln. Die theoretische Bearbeitung dieses Gebietes besitzt eine außerordentlich große Bedeutung für die Beurteilung der Stoffbewegung in der Zelle und gehört zu den wichtigsten modernen Problemen der Biologie.

1) A. HEYNSIUS, Pflüg. Arch., Bd. XXXIV, p. 330 (1885). — 2) KÜHNE, Verhandl. Heidelberg. nat.-med. Ver., Bd. III, p. 286 (1885). Für praktische Zwecke empfiehlt sich auch wasserfreies Na_2SO_4 : PINKUS, Journ. of Phys., Vol. XXVII, p. 57 (1901). — 3) S. LEWITH, Arch. exp. Path., Bd. XXIV, p. 1; HOFMEISTER, ibid., p. 247 (1888); Bd. XXV, p. 1 (1888). Über fraktionierte Eiweißfällung auch EFFRONT, Mon. scient., Tome XVI, p. 241 (1902). — 4) TH. B. OSBORNE u. J. F. HARRIS, Journ. Americ. Chem. Soc., Vol. XXV, p. 837 (1903); Chem. C., 1903, Bd. II, p. 890. — 5) W. PAULI, Hofmeisters Beiträge, Bd. III, p. 225 (1903). Vgl. auch POSTERNAK, Ann. Inst. Pasteur, Tome XV, p. 85. — 6) W. PAULI, Hofmeist. Beitr., Bd. V, p. 27 (1903).

Optische Eigenschaften. Die Eiweißstoffe sind in ihren Lösungen optisch aktiv und zwar meist linksdrehend. Nach OSBORNE und HARRIS¹⁾ beträgt die spezifische Drehung bei

Edestin aus Hanfsamen	— 41,3°
„Globulin“ aus Linumsamen	— 43,53°
Excelsin aus Bertholletiasamen	— 42,94°
Amandin aus Mandeln	— 56,44°
Legumin aus Faba	— 44,09°
Phaseolin aus Schminkebohne	— 41,46°
Zein aus Mais	— 28,0°
Gliadin aus Weizen	— 92,28°

In neuester Zeit hat GAMGEE²⁾ auf die Tatsache aufmerksam gemacht, daß es auch rechtsdrehende Eiweißsubstanzen (Hämoglobin, Nukleoproteide) gibt. Da Beimengungen, saure und alkalische Reaktion Einfluß auf die Drehungsintensität haben, ist es noch schwierig, den Drehungswinkel zur chemischen Charakterisierung der Eiweißstoffe zu benutzen³⁾. Einige Bestimmungen des Brechungskoeffizienten von Eiweißstoffen hat REISS⁴⁾ geliefert.

§ 3.

Zusammensetzung und chemischer Charakter der Eiweißstoffe.

Elementaranalysen. Für die Sicherstellung der empirischen Zusammensetzung der Eiweißstoffe sind vor allen anderen die natürlich vorkommenden und rein dargestellten Eiweißkristalle sowie künstlich zur Kristallisation gebrachte Proteinstoffe wertvoll, die denn auch häufig analysiert worden sind.

Die nachfolgende Tabelle enthält eine Reihe von Elementaranalysen, die von CHITTENDEN und OSBORNE⁵⁾ mitgeteilt worden sind. Die Analyse des zum Vergleiche angeschlossenen Hühner-Ovalbumin stammt, von HOFMEISTER⁶⁾, diejenige des Serumalbumins von MICHEL⁷⁾.

Kristallin. Eiweiß aus	C	H	N	S	O	Asche %
Kürbissamen	53,21	7,22	19,22	1,07	19,1	0,18
Zein	55,23	7,26	16,23	0,60	20,78	—
Edestin	51,65	6,89	18,75	0,85	21,86	—
Amandin	51,30	6,90	19,32	0,44	22,04	—
Corylin	50,72	6,86	19,17	0,83	22,42	—
Excelsin	52,18	6,92	18,30	1,06	21,54	—
Avenalin	52,18	7,05	17,90	0,53	22,34	—
Conglutin	51,00	6,90	17,99	0,40	23,71	—

1) TH. B. OSBORNE u. HARRIS, Journ. Americ. Chem. Soc., Vol XXV, p. 842 (1903). — 2) GAMGEE, u. CROFT HILL, Hofmeisters Beitr., Bd. IV, p. 1 (1903); ibid., p. 10; Ber. chem. Ges., Bd. XXXVI, p. 913 (1903); Compt. r. soc. biol., Tome LV, p. 223 (1903). — 3) Lit. BÜLOW, Pflüg. Arch., Bd. LVIII, p. 207 (1894); FRAMM, ibid., Bd. LXVIII, p. 144 (1897). — 4) E. REISS, Hofmeisters Beitr., Bd. IV, p. 150 (1904). — 5) Nach der Übersetzung von GRIESSMAYER, Die Proteide (1897). Von älteren Analysen sei besonders verwiesen auf RITTHAUSEN, Journ. prakt. Chem., Bd. XXV, p. 130; Bd. XXVI, p. 440 (1882); Bd. XXIV, p. 257 (1881); Pflüg. Arch., Bd. XXI, p. 81 (1880); Bd. XVI, p. 301 (1877). — 6) HOFMEISTER, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XVI, p. 185 (1892). — 7) MICHEL, Verh. Würzburg. ph.-med. Ges., Bd. XXIX, p. 117 (1895). Die Analyse des Kürbiseiweiß stammt von GRÜBLER. Journ. prakt. Chem., Bd. XXIII, p. 97 (1881).

	C	H	N	S	O	Asche %
Maisalbumin	53,06	6,79	15,41	1,48	23,26	—
Haferprotein	52,45	6,92	16,63	0,81	23,19	—
koagul. Weizenalbumin	53,02	6,84	16,80	1,28	22,06	—
Weizengliadin	52,72	6,86	17,66	1,14	21,62	—
koagul. Weizenproteose	51,86	6,82	17,32	24,00		
Roggenleukosin	52,97	6,79	16,66	1,35	22,23	—
Gerstenleukosin	52,81	6,78	16,62	1,47	22,32	—
Hordein	54,29	6,80	17,21	0,83	20,87	—
Bynedestin	52,86	6,83	16,17	1,14	23,0	—
Malzleukosin	52,93	6,80	16,70	1,37	22,30	—
Malzproteose	49,85	6,67	16,00	27,48		
	50,63	6,67	16,69	26,01		
Bynin	55,03	6,67	16,26	0,84	21,20	—
Phaselin	52,58	6,84	16,48	0,56	23,54	—
Erbsenlegumin	52,20	7,03	17,90	0,39	22,48	—
Tuberin	53,61	6,85	16,24	1,25	22,05	—
Linumproteose	49,98	6,95	18,78	24,29		
Ovalbumin	53,36	7,31	14,92	1,01	—	
	53,21	7,21	15,06	1,18	—	
			14,99			
			15,02			
Serumalbumin	53,08	7,10	15,93	1,90	21,99	—

Die Versuche, die in den Analysen aufgefundenen Abweichungen im C-, N- und S-Gehalte zur Gruppierung der Proteinsubstanzen in Beziehung zu bringen, haben bisher zu keinem einwandfreien Ergebnisse geführt ¹⁾.

Der Aschengehalt, welchen auch die reinsten Eiweißpräparate stets aufwiesen, ist hinsichtlich seiner Bedeutung nicht geklärt, und es ist nicht entschieden, inwiefern die gefundenen Aschenstoffe konstitutionelle Bestandteile darstellen können oder inwieweit es sich um Beimengungen handelt. Bei dem enormen Molekulargewichte der Eiweißstoffe würde nur sehr wenig von dem Aschenbestandteil zur Herstellung von Verbindungen erforderlich sein ²⁾.

Molekulargewicht. An Versuchen, die „Größe des Eiweißmoleküls“ und das Molekulargewicht verschiedener Eiweißstoffe zu ermitteln, haben sich zahlreiche Forscher beteiligt ³⁾. Wie bei anderen Kolloiden, so versagen auch hier die kryoskopischen und ebullioskopischen Methoden ganz, oder bieten nur geringe Sicherheit. SABANJEW und ALEXANDROW ⁴⁾ berechneten aus der Gefrierpunktdepression für Ovalbu-

1) Vgl. hierzu SCHMIEDEBERG, Arch. exp. Path., Bd. XXXIX, p. 1 (1897); COHNHEIM, Chemie d. Eiweißk., p. 18 (1900). — 2) SALKOWSKI, Zeitschr. Biolog., Bd. XXXVII, p. 401 (1899). — 3) Zusammenstellung bei FR. N. SCHULZ, Die Größe des Eiweißmoleküls, 1903. Sonstige Literatur HARNACK, Zeitschr. physiol. Chemie, Bd. V, p. 198 (1881); VAUBEL, Chemik.-Ztg., Bd. XXIII, p. 82 (1899); Journ. prakt. Chem., Bd. LX, p. 55 (1899); GRÜBLER, l. c.; PAAL, Ber. chem. Ges., Bd. XXXI, p. 956 (1898); SJÖQVIST, Skand. Arch. Physiol., Bd. V, p. 277 (1895); STARLING, Journ. of Physiol., Vol. XXIV, p. 257 (1899). Es fehlen selbst Spekulationen über die Dimensionen der Eiweißmolekel nicht: H. DEVAUX, Soc. Scienc. phys. et nat. Bordeaux, 19. Nov. 1903. — 4) A. SABANJEW u. ALEXANDROW, Maly Jahresbericht, Bd. XXI, p. 11 (1891).

min das Molekulargewicht 14 270. HOFMEISTER¹⁾ hatte für das Ovalbumin das Molekulargewicht 5378 angenommen. Es wurden auch die Verhältnisse des Schwefelgehaltes, des Phosphorgehaltes (beim Kasein), der Jodsubstitution zur Schätzung des Molekulargewichtes herangezogen. Die älteren Autoren²⁾ gaben meist kleinere Molekulargewichte an. SCHULZ³⁾ schreibt dem Serumalbumin das Molekulargewicht 5100 zu, dem Oxyhämoglobin 14800, dem Kasein mindestens 4000. Für Albumosen und Peptone haben sich in allen Fällen viel kleinere Werte herausgestellt.

Verbrennungswärme. Zahlen für die Verbrennungswärme von Eiweißsubstanzen haben sowohl BERTHELOT und ANDRÉ⁴⁾, als STOCHMANN und LANGBEIN⁵⁾ ermittelt. Nachstehende Tabelle führt die Werte in Kalorien pro 1 g verbrannter Substanz an.

Pflanzenfibrin	5942	Serumalbumin	5918
Pferdehämoglobin	5915	Kürbisedestin	5672
Syntonin	5908	Pepton	5299
Hämoglobin	5885	"	4876
Kasein	5858	Vitellin	5745
Legumin	5793	Paraglobulin	5634
Ovalbumin	5690	Blutfibrin	5508

Salzartige Eiweißverbindungen. Sowohl mit Säuren als auch mit Basen können sich Eiweißstoffe zu salzartigen Verbindungen vereinigen. Es gibt sowohl Eiweißsubstanzen, welche entschieden basischen Charakter haben, wie die durch Ammoniak fällbaren Histone, als auch Eiweißstoffe von Säurecharakter. Schwachen Säuren ähnlich verhalten sich Globuline, stärker saure Eigenschaften zeigen die Nukleoalbumine, welche Lackmus röten und CO₂ austreiben, ferner die Mucine. Andere Eiweißstoffe, wie die typischen Albumine, sind in ihrem Verhalten amphoter und geben sowohl Säure- als Alkaliverbindungen. In der Natur sind Eiweißsalze wahrscheinlich sehr verbreitet und besitzen für den Organismus große Bedeutung. Die Phytovitelline, welche das Reserveeweiß der Samen bilden, finden sich als Ca- oder Mg-Salze. Scharf zu trennen sind von den Eiweißsalzen die ersten Abbauprodukte der hydrolytischen Eiweißspaltung durch Säuren und Basen (Acidalbumine resp. Alkalialbuminate), mit den früher manche Verwechslung unterlaufen ist.

Während die freien Eiweißstoffe so wenig elektrisches Leitungsvermögen zeigen, daß sie als Nichtleiter angesehen werden können, sind die Eiweißsalze entschiedene Elektrolyte, wie die Arbeiten von SJÖQVIST, LIEBERMANN und BUGARSKY und anderen Forschern gezeigt haben. Ovalbumin ist in seinen Säureverbindungen nach SJÖQVIST eine etwa zweimal schwächere Base als Glykokoll und salzsaures Eiweiß ist bei 0,05 norm. HCl zu etwa 20 Proz. elektrolytisch dissoziiert. Kasein verhält sich nach SACKUR als mindestens 4-basische Säure. OSBORNE⁶⁾ nimmt für das Edestin zwei Reihen von Chlorhydraten an; auch als Säure verhält sich das Edestin 2-basisch. Die gegen Phenolphthalein

1) HOFMEISTER, Zeitschr. physiolog. Chemie, Bd. XXIV, p. 159 (1897). — 2) DRECHSEL, Journ. prakt. Chemie, Bd. XIX, p. 331 (1879), gab für die Magnesia-Edestinverbindung 2817 als Molekulargewicht an. — 3) S. Ann. 3, p. 11. — 4) BERTHELOT u. ANDRÉ, Ann. chim. phys. (6), Tome XXII, p. 5, 25 (1891). — 5) F. STOCHMANN u. LANGBEIN, Journ. prakt. Chem., Bd. XLIV, n. 336 (1891); ferner B. DANILEWSKY, Pflüg. Arch., Bd. XXXVI, p. 237 (1885). — 6) OSBORNE, Journ. Americ. chem. soc., Tome XXI, p. 486 (1899); Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXIII, p. 240 (1901).

neutral reagierenden Eiweißsalzlösungen sind infolge hydrolytischer Spaltung Lackmus-bläuernd¹⁾. Die Säurekapazität und Basenkapazität von Eiweißstoffen wurde von mehreren Forschern gemessen, so von SPIRO und PEMSEL²⁾, COHNHEIM³⁾, ERB⁴⁾, L. v. RHORER⁵⁾. Nach den Erfahrungen von SPIRO und PEMSEL findet vollständige Absättigung mit Säure noch nicht bei Zusatz der eben hinreichenden Säuremenge zur Eiweißlösung statt, sondern erst bei Vorhandensein eines gewissen Säureüberschusses. Eine fernere Abweichung vom gewöhnlichen Prozesse der Salzbildung liegt darin, daß die Säurekapazität (für kristallisiertes Serumalbumin pro 1 g 112,3—114,5 mg NaOH) und die Basenkapazität (32,2 mg NaOH) Säuren und Basen entsprechen, welche bedeutend stärker elektrolitisch dissoziiert sind als Eiweißsalzlösungen. COHNHEIM und KRIEGER⁶⁾ nahmen zur Erklärung dieser Verhältnisse an, daß die neutralen Eiweißstoffe nicht ionisiert sind, wohl aber in dissoziierte Stoffe übergehen, wenn sie mit H- oder OH-Ionen in Berührung kommen, und verglichen sie den Pseudosäuren und Pseudobasen von HANTZSCH⁷⁾. Beispiele für Pseudosäuren sind Nitromethankörper, welche selbst Nichtleiter darstellen, jedoch mit Alkalien behandelt, in Elektrolyte von saurem Charakter, Isonitrokörper, übergehen.

Es ist jedoch aus verschiedenen Gründen besser, mit BREDIG⁸⁾ und WINKELBLECH⁹⁾ die Eiweißstoffe als amphotere Elektrolyte analog den Aminosäuren aufzufassen, die sich starken Basen gegenüber wie schwache Säuren verhalten und Anionen bilden, während sie mit starken Säuren zusammengebracht als Basen Kationen formieren.

Schließlich sei hier auch der bekannten Fällung von Eiweißlösungen durch Schwermetallsalze gedacht, welche man meist als Bildung unlöslicher Salze beschreibt, deren Theorie aber noch nicht geklärt ist. GALEOTTI¹⁰⁾ betrachtet die Schwermetall-Eiweißniederschläge nicht als salzartige Verbindungen, sondern als „lockere Bindungen“ nach veränderlichen Verhältnissen, ohne sich über die Natur dieser Bindung genauer zu äußern. Viele hierher zählende Reaktionen haben praktische Bedeutung, so die Fällungen mit Eisenchlorid und mit Eisenacetat, mit Bleiacetat, mit Kupfersulfat; die Fällung mit $\text{Cu}(\text{OH})_2$ wird zur quantitativen Eiweißbestimmung nach STUTZER benützt; HgCl_2 fällt alle Eiweißstoffe, auch Pepton; Zinkacetat u. a.

§ 4

Aufbau des Eiweißmoleküls; Eiweißhydrolyse und die Endprodukte derselben¹¹⁾.

Die Elementaranalyse, das Studium der physikalischen Eigenschaften, sowie des reaktionellen Verhaltens haben bei der Untersuchung

1) Vgl. H. FRIEDENTHAL, Zeitschr. f. allgem. Physiol., Bd. I, p. 56 (1902). — 2) SPIRO u. PEMSEL, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXVI, p. 233 (1898). — 3) COHNHEIM, Zeitschr. Biolog., Bd. XXXIII, p. 489 (1896). — 4) W. ERB, Zeitschrift Biolog., Bd. XLI, p. 309 (1901). — 5) L. v. RHORER, Pflüg. Arch., Bd. XC, p. 368 (1902); OSBORNE, Amer. Journ. Phys., Vol. V, p. 180 (1901). — 6) COHNHEIM u. KRIEGER, Zeitschr. Biolog., Bd. XL, p. 95 (1900). — 7) HANTZSCH, Ber. chem. Ges., Bd. XXXII, p. 575 (1899). — 8) BREDIG, Zeitschr. Elektrochem., Bd. VI, p. 33 (1899). — 9) WINKELBLECH, Zeitschr. physikal. Chem., Bd. XXXVI, p. 546 (1901). Verwandte Vorstellungen auch bei SPIRO und PEMSEL, l. c. — 10) G. GALEOTTI, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XL, p. 492 (1903). — 11) Hierzu vor allem anderen die lehrreiche Übersicht von F. HOFMEISTER, Ergebnisse der Physiol., 1. Jahrg., Bd. I, p. 764 (1902).

der vielen im Pflanzen- und Tierreiche vorkommenden Eiweißstoffe kaum über die Unterscheidung einzelner mehr minder gut charakterisierter Gruppen hinausgeführt. Eine nähere Einsicht kam erst von den Versuchen, die Konstitution der Eiweißsubstanzen aufzuklären.

Wie bei allen Konstitutionsforschungen, so spielt auch hier der planmäßige Abbau eine bedeutsame Rolle. Man bediente sich hierbei der Einwirkung von Enzymen. Säuren und Alkalien in verschiedenen Konzentrationen, von erhöhtem Drucke, der Anwendung der Kalischmelze, oxydierender Mittel usw. Unter allen Methoden hat der fermentative Abbau, sowie die methodisch gut durchgebildete Hydrolyse mit verdünnten Mineralsäuren die besten und konstantesten Resultate geliefert und es spielen diese Methoden gegenwärtig die allerbedeutsamste Rolle in der Eiweißchemie. Besonders die Endprodukte nach vollständiger Hydrolysierung hat man auf diese Weise sicherzustellen getrachtet, und wie die Erfahrungen der jüngsten Zeit lehrten, ist hier von vervollkommenen Methoden noch vieles Neue zu erwarten. Intermediäre Produkte, vor allem die noch Eiweißnatur besitzenden Spaltungsstoffe, sind am besten mit Hilfe enzymatischer Spaltung (Magenpepsin) zu erreichen. Die bekannten Stufen des Eiweißabbaues sind die Albumosen oder Proteosen, die Peptone und die Aminosäuren. Erst in neuester Zeit ist es E. FISCHER mit Sicherheit gelungen, in den „Polypeptiden“ Zwischenprodukte zwischen Peptonen und Aminosäuren zu fassen, deren nähere Kenntnis von höchster Bedeutung für die Eiweißchemie sein wird.

Ein ideales Ziel der Eiweißchemie ist es, das Gemenge der hydrolytischen Spaltungsprodukte so quantitativ zu analysieren, daß man den gesamten Kohlenstoff, Stickstoff und Schwefel in den Spaltungsprodukten wiederfindet. Man wird jedoch dieses Ziel kaum je völlig erreichen können, da sich sekundäre Reaktionen (z. B. die Schwarzfärbung des Reaktionsgemisches durch „Melanoidinbildung“, CO_2 -Abspaltung u. a.) anschließen. Derzeit gelang es mit Hilfe der besten zur Verfügung stehenden Methoden auch E. FISCHER selbst nicht mehr als höchstens 50 Proz. der in den Spaltungsprodukten vorhandenen Aminosäuren als analysenreine Präparate voneinander zu sondern.

Unter diesen Verhältnissen ist es von größtem Werte, auf kurzem sicheren Wege einen annähernden Aufschluß über die Konstitution der Eiweißsubstanzen zu erhalten, wenn derselbe auch nicht so weit geht, die einzelnen Kohlenstoffkerne quantitativ zu bestimmen. Eine Hardhabe bietet hierzu die auf Grund von Anregungen seitens NASSE und E. SCHULZE durch HAUSMANN¹⁾ in HOFMEISTERS Laboratorium gearbeitete Methode, die in verschiedener Form im Eiweißmolekül gegebenen Stickstoffbindungen quantitativ zu bestimmen. Dieser Weg hat sich, wie die nachprüfenden Arbeiten von OSBORNE²⁾ und anderen Forschern gezeigt haben, als durchaus brauchbar erwiesen. Die genial ersonnene Methode von KJELDAHL³⁾, deren Genauigkeit in letzter Zeit von KUTSCHER⁴⁾ wohl mit Unrecht angezweifelt worden ist, erlaubt es,

1) W. HAUSMANN, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXVII, p. 95 (1899); Bd. XXIX, p. 136 (1900); auch FRIEDMANN, ibid. Bd. XXIX, p. 51 (1899). — 2) OSBORNE u. HARRIS, Journ. Americ. Soc., Vol. XXV, p. 323 (1902); Zeitschr. analyt. Chem., Bd. XLIII, p. 286 (1904); C. H. ROTHERA, Hofmeist. Beitr., Bd. 1, p. 442. — 3) In der Modifikation von WILFARTH, Chem. Centr. 1885, p. 17 und NEUBERG (Hofmeist. Beitr., Bd. II, p. 214 [1902]). — 4) KUTSCHER, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXIX, p. 12 (1903). Hingegen: C. BEGER, FINGERLING u. MÖRIEN, ibid., p. 329; SCHÖNDORFF, Pflüg. Arch., Bd. XCVIII, p. 130. (1903); R. J. GIBSON, Journ. Amer. Chem. Soc., Vol. XXVI, p. 105 (1904); S. P. SÖRENSEN u. C. PEDERSEN,

den Gesamt-N des Eiweiß zu bestimmen. Der Eiweiß-N kann daher nur als Amid- oder Imid-N vorliegen. Ein Teil des Eiweiß-N ist nun leicht durch Säureeinwirkung als Ammoniak abspaltbar und kann nach Uebersättigen des Hydratationsgemisches mit Magnesia direkt als NH_3 quantitativ bestimmt werden: „Amid-N“ oder „leicht abspaltbarer N“. Ein weiterer Anteil der im Destillationsrückstande verbleibenden Stickstoffverbindungen wird durch Phosphorwolframsäure niedergeschlagen; dies ist der Stickstoff der meisten Diaminosäuren, des Histidin und vielleicht anderer noch nicht dargestellter Substanzen; er wird als „basischer N“, „Diamino-N“ bezeichnet. Im Filtrate vom Phosphorwolframsäureniederschlag verbleiben vor allem die einfachen Aminosäuren, deren N-Gehalt als „Monamino-N“ nach KJELDAHL bestimmt wird. Doch dürfen wir nach den jüngsten Mitteilungen von SKRAUP¹⁾ nicht mehr daran denken, daß alle Diaminosäuren durch Phosphorwolframsäure aus dem Hydratationsgemisch ausgefällt werden, und daß die Fällungsmethode mit Phosphorwolframsäure eine genaue Scheidung zwischen Di- und Monamino-N gibt. Ein gewisser Anteil hochzusammengesetzter Diaminosäuren, welche SKRAUP vorerst bei der Kaseinhydrolyse sicherstellte, blieb im Filtrate vom Phosphorwolframsäureniederschlag. Wir besitzen derzeit bereits eine ganze Reihe von Eiweißanalysen, die sich auf quantitative Ermittlung der drei N-Anteile Erstrecken (HAUSMANN, GÜMBEL²⁾, OSBORNE, SCHULZE, ROTHERA u. a.) und welche den hohen Wert dieser Methode illustrieren.

Eine Auswahl dieser Resultate bei verschiedenen pflanzlichen und tierischen Eiweißstoffen bietet folgende Übersicht.

	Amid-N	Monamino-N	Diamino-N	
	in Proz. des Gesamt-N			
Coniferensamenprotein	10,3	56,9	32,8	E. SCHULZE
Mais-Zein	21,1			HENDERSON
Hanfestedin	10,25	54,99	38,15	} HAUSMANN
Kasein	13,37	75,98	11,71	
Ovalbumin, kryst.	8,53	67,8	21,33	
Histon	—	38,4	40,5	KOSSEL
Leim	1,61	62,56	35,83	HAUSMANN
Heteroalbumose } aus Witte-	6,45	57,40	38,93	} PICK
Protalbumose } pepton	7,14	68,17	25,42	

OSBORNE gab folgende Werte an in Proz. der Eiweißtrockensubstanz:

	Amid-N	Monamino-N	Diamino-N	Gesamt-N
Globulin aus Weizen	1,42	9,82	6,83	18,39
Edestin aus Hanf	1,88	10,78	5,91	18,64
Globulin aus Gossypium	1,92	11,01	5,71	18,64
Conglutin aus Lupine	2,65	10,30	5,13	18,21
Zein aus Mais	2,97	12,51	0,49	16,13
Kasein aus Kuhmilch	1,61	10,31	3,49	15,62

Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXIX, p. 513, 1903. Die Technik der Kjeldahl-methode ist von allen Handbüchern der analytischen Chemie gegeben. Für pflanzenchemische Bedürfnisse vgl. u. a. BÖMER, Chem.-Ztg., Bd. XIX, p. 166 (1895). Über die Technik der N-Bestimmung nach DUMAS vgl. RITTHAUSEN, Pflüg. Arch., Bd. XVI, p. 293; Bd. XVII, p. 236 (1878).

1) ZD. SKRAUP, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XLII, p. 274 (1904). — 2) TH. GÜMBEL, Hofmeisters Beitr. Bd. V, p. 297 (1904). Ferner auch PICK, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXVIII, p. 219 (1899).

	Amid-N	Monamino-N	Diamino-N	Gesamt-N
Excelsin aus Paranaß	1,48	10,97	5,76	18,30
Legumin	1,69	10,92	5,18	17,97
Leukosin aus Weizen	1,16	11,83	3,50	16,93
Glutenin aus Weizengluten	3,30	11,95	2,05	17,49
Gliadinin	4,20	12,41	0,98	17,66

Trotz mancher methodischer Schwierigkeiten (insbesondere die Aufschließung des Phosphorwolframsäureniederschlags erheischt Umsicht) ist es schon heute möglich, gut übereinstimmende Resultate zu erzielen, auf Grund deren man manche interessante Verschiedenheiten zwischen sonst ähnlichen Eiweißstoffen aufgefunden hat. So zeigen in OSBORNES Analysen die sonst sehr ähnlichen Reserveproteide aus Samen unzweideutig verschieden hohen Gehalt an Diamino-N. Andererseits ergeben sich neue charakteristische Momente für einzelne Eiweißgruppen, z. B. der hohe Gehalt an Amid-N für die alkohollöslichen Samenproteide. Auch zur Beurteilung des Nährwertes einzelner Eiweißstoffe ergeben sich Anhaltspunkte¹⁾. Nicht unerwähnt mögen die interessanten Versuche von PICK bleiben, die N-Analyse zur Charakteristik der Albumosen zu verwenden.

Da 80—90 Proz. des Kohlenstoffes im Eiweiß nach KOSSEL²⁾ als N-haltige Verbindungen vorliegen dürften, kann die erwähnte Methode tatsächlich auf kurzem Wege einen wichtigen Aufschluß über die Struktur einzelner Eiweißstoffe verschaffen.

Von allen Wegen, die Eiweißstoffe aufzuspalten, ist die Hydrolyse mit Salzsäure gegenwärtig der bevorzugteste. KOSSEL empfahl Schwefelsäure anzuwenden, doch wird die Salzsäure, um das von E. FISCHER³⁾ ersonnene ingenieure Trennungungsverfahren auf die Aminosäuren anwenden zu können, alle anderen Agentien verdrängen. Die verschiedenen Hydratations- und Aufschließungsmethoden führen häufig zu denselben Endprodukten, so daß man berechtigt ist, in der Konstitution des Eiweiß die entsprechenden Gruppen anzunehmen. Zum Teil erscheint dieselbe Stammgruppe in leicht verständlicher Weise unter verschiedenen Formen wieder; es fehlt aber auch nicht an Fällen, wo vereinzelt stehende Resultate, die schwierig zu erklären sind, erzielt werden. Die Säurehydrolyse führt nun, wie viele Erfahrungen gelehrt haben, zu relativ klaren und einfachen Ergebnissen, und deshalb ist es hier angezeigt, die Übersicht über die hauptsächlichlichen Spaltungsprodukte an der Hand dieser Methode zu liefern, und zwar in den drei durch die HAUSMANNsche Trennung erhaltenen Gruppen. An diese Darlegungen werden die Ergebnisse anderer Abbaumethoden unschwer angeschlossen werden können.

A. Stoffe, welche bei der Säurehydrolyse des Eiweiß Ammoniakstickstoff liefern.

Wie aus den oben mitgeteilten Zahlen hervorgeht, wird nur ein relativ kleiner Teil des Eiweiß-N beim Kochen mit Säuren als NH_3 abgespalten⁴⁾. Dieser Stickstoff kann im Eiweiß als NH_3 direkt oder als

1) Vgl. BLUM, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXX, p. 40 (1900). — 2) Vgl. F. MÜLLER u. SEEMANN, Deutsch. med. Wochenschr., 1899, p. 209. — 3) E. FISCHER, Ber. chem. Ges., Bd. XXXIV, p. 433 (1901); Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXIII, p. 153 (1901). — 4) Zur Methode vgl. auch F. MÜLLER, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXVIII, p. 286 (1902). Sodann WINKLER, Zeitschr. analyt. Chem., Bd. LXI, p. 290 (1902); ROTHERA, l. c., über Anwendung der Vakuumdestillation, welche etwas abweichende Zahlen liefert.

leicht verseifbarer Säureamid-N, wie im Asparagin und Glutamin in der Form $R \cdot C \begin{smallmatrix} \nearrow NH_2 \\ \searrow O \end{smallmatrix}$ [eventuell der tautomeren Form $R \cdot C \begin{smallmatrix} \nearrow NH \\ \searrow OH \end{smallmatrix}$ ¹⁾ vorliegen, oder als Imid-N, eventuell als Nitril-N (beide werden beim Kochen mit Säure zu NH_4 -Salzen verseift)]; auch kommen schließlich Alkylamine als NH_3 -Stickstoff liefernd in Betracht. Von allen Eventualitäten ist nur die Präexistenz von Säureamidgruppen wahrscheinlich, weil bei fermentativer Eiweißspaltung Asparagin und Glutamin erhalten werden.

Schon NASSE²⁾ fand, daß die bei Säurehydrolyse entwickelte NH_3 -Menge bei den einzelnen Eiweißstoffen differiert; bei Barythydratspaltung fand NASSE erheblich mehr Ammoniak gebildet. Auch bei tryptischer Eiweißverdauung wird NH_3 abgespalten, doch nach DZIERZGOWSKI und SALASKIN³⁾ erheblich weniger, als bei der Säurehydrolyse. Das bei der Eiweißfäulnis auftretende Ammoniak ist wohl nur teilweise durch das Bakterientrypsin entbunden. Das bei Fäulnis aufgefundene Methyl-, Dimethyl- und Trimethylamin ist hinsichtlich seiner Entstehung noch nicht geklärt⁴⁾. Trimethylamin dürfte wohl dem Cholin resp. Lecithin der Gewebe, und nicht den Eiweißstoffen entstammen.

B. Stoffe, welche bei der Säurehydrolyse des Eiweiß „Monamino N“ liefern.

Nach den übereinstimmenden Erfahrungen vieler Untersucher ist bei weitem der größte Teil (über 90 Proz.) des Stickstoffes aller Eiweißsubstanzen nicht durch Säure in Ammoniak überzuführen, und hiervon bleibt nach Fällung des Hydratationsgemisches mit Phosphorwolframsäure wiederum der größte Teil ungefällt im Filtrate. Dieser festgebundene Monamino N wird bei der Hydrolyse in Form einer großen Reihe von Aminosäuren erhalten. Im Eiweiß kann jedoch der Monamino N nicht in Form von NH_2 -Gruppen vorliegen, da durch HNO_3 nur ein sehr geringer Teil des Stickstoffes abgespalten wird. Weil aber hierbei Nitrosamine auftreten [PAAL⁵⁾], muß man annehmen, daß NH -Gruppen vorgebildet sind. Die Bedeutung dieses Umstandes wird weiter unten zu würdigen sein.

Das bei der Säurehydrolyse restierende Aminosäurengemisch ist sehr komplizierter Natur, und es waren seit langer Zeit viele Forscher, in erster Linie E. SCHULZE und KOSSEL mit ihren Schülern damit beschäftigt, die einzelnen Substanzen rein und quantitativ daraus abzuscheiden. In neuester Zeit hat E. FISCHER⁶⁾ durch sein Verfahren die Aminosäuren in ihre salzsauren Äthylester überzuführen und diese durch

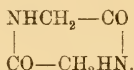
1) Über die interessante Tautomerie der Säureamide als Imidohydrine: ESCHWEILER, Ber. chem. Ges., Bd. XXX, p. 998 (1897); HANTZSCH u. VOEGELEN, ibid., Bd. XXXIV, p. 3142 (1901). — 2) NASSE, Pflüg. Arch., B. VI, p. 589 (1872); Bd. VII, p. 139 (1872); Bd. VIII, p. 381 (1874). Vgl. E. SCHULZE, *Lecith. d. Physiol.* I, Bd. I, p. 61 (1902). — 3) DZIERZGOWSKI u. SALASKIN, *Centr. f. Physiol.*, 1901, p. 249. Frühere Lit.: HIRSCHLER, *Ztschr. phys. Chem.*, Bd. X, p. 302 (1886); STADELMANN, *Zeitschr. Biol.*, Bd. XXIV, p. 261 (1888); KUTSCHER, *Endprodukte d. Trypsinverdauung*, 1899. — 4) Methylamin: MÖRNER, *Zeitschr. physiol. Chem.*, Bd. XXII, p. 514 (1897). — 5) PAAL, Ber. chem. Ges., Bd. XXV, p. 1235 (1892). — 6) E. FISCHER, *Sitz.-Ber. Berlin Akad.*, 1900, p. 1062. Bisher wurden zur Trennung meist Metallsalze angewendet; vgl. die zahlreichen Arbeiten von E. SCHULZE. Nickelsalze wurden verwendet von ORLOFF (*Pharm. Ztg. Rußland*, Bd. XXXVI, p. 285, 301 [1895]). Silbersalze von KUTSCHER, *Sitz.-Ber. Berlin Akad.*, Bd. XXVI, p. 588 (1902). Über Cu- und Ni-Salze von Aminosäuren: G. BRUNI u. C. FORSARA, *Atti Accad. Linc.* (5), Tome XIII, p. 26 (1904).

fraktionierte Destillation bei vermindertem Drucke zu trennen, einen gewaltigen methodischen Fortschritt erzielt, und es wurde durch dieses wertvolle Verfahren die Zahl der Hydratationsprodukte bereits um einige wichtige Stoffe vermehrt. Von besonderer Brauchbarkeit erwiesen sich ferner in den Händen FISCHERS¹⁾ die β -Naphthalinsulfoderivate der Aminosäuren zur Charakteristik der einzelnen Substanzen.

Die Aminosäuren, deren Eigenschaften teils auf das Nebeneinanderbestehen einer freien COOH- und einer NH₂-Gruppe hindeuten, teils auf

eine betainartige Konstitution [z. B. Glykokoll $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{NH}_3^+ \\ | \\ \text{COO}^- \end{array}$] sind nur sehr

geringfügig elektrolytisch dissoziiert in ihren Lösungen und gehören zu den amphoteren Elektrolyten BREDIGS. Bei der Eiweißhydrolyse erhält man in der Regel optisch aktive Aminosäuren, während die synthetisch hergestellten Vertreter derselben racemisch sind. FISCHER²⁾ konnte mit Hilfe der Überführung in Benzylester und deren Brucinsalze aus den künstlichen racemischen Präparaten die beiden optisch aktiven Modifikationen der meisten bekannten Aminosäuren zugänglich machen. Von großer Bedeutung für die Eiweißchemie ist die von FISCHER⁴⁾ einem eingehenden Studium unterworfenen Fähigkeit der Aminosäuren ringförmige Anhydride zu bilden, z. B. gibt Glykokoll das „Glycylglycin“



Von einzelnen Aminosäuren kennt man bisher folgende als Eiweißhydratationsprodukte:

1. Das Glykokoll, zuerst 1820 von BRACONNOT⁵⁾ bei der Säurehydrolyse des Leims entdeckt, wurde als Aminoessigsäure 1848 von LAURENT⁶⁾ erkannt.

Als Spaltungsprodukt der von LIEBIG⁷⁾ 1829 dargestellten Hippursäure konstatierte es zuerst DESSAIGNES⁸⁾, wodurch die Konstitution der Hippursäure als Benzoylaminoessigsäure aufgeklärt wurde. Durch Benzoylierung ist Hippursäure aus Glykokoll leicht zu erhalten [BAUM⁹⁾]. Man hat die Überführung in Hippursäure zur quantitativen Glykokollbestimmung benützt [FISCHER¹⁰⁾, GONNERMANN]; E. FISCHER¹¹⁾ hat auch durch Kristallisieren des salzsauren Glykokolläthylates befriedigende Bestimmungen erzielt. Glykokoll wird bei den verschiedensten Eiweiß-

1) E. FISCHER u. BERGELL, Ber. chem. Ges., Bd. XXXV, p. 3779 (1902). Über die 4-Nitrotoluol-, 2-Sulfosäurederivate der Aminosäuren, gleichfalls gut kristallisierende, schwerlösliche Substanzen, vgl. M. SIEGFRIED, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XLIII, p. 68. — 2) Vgl. hierzu SAKURAI, Chem. News, Vol. LXIX, p. 237 (1894); Vol. LXXIII, p. 106 (1895); WALKER, ibid., p. 238. — 3) E. FISCHER, Ber. chem. Ges., Bd. XXXII, p. 2451 (1899); Bd. XXXII, p. 3638; Bd. XXXIII, p. 2370, 2383 (1900). — 4) E. FISCHER, Ber. chem. Ges., Bd. XXXIV, p. 2868 (1901); Bd. XXXV, p. 1095 (1902). Dort auch die frühere einschlägige Literatur. — 5) H. BRACONNOT, Annal. chim. phys. (2), Tome XIII, p. 113 (1820). — 6) A. LAURENT, Annal. chim. phys. (3), Tome XXIII, p. 110 (1848). — 7) LIEBIG, Pogg. Ann., Bd. XVII, p. 389 (1829); Ann. chim. phys. (2), Tome XLIII, p. 188 (1830). — 8) DESSAIGNES, Ann. chim. phys. (3), Tome XVII, p. 50 (1846). — 9) BAUM, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. IX, p. 465 (1885); SPIRO, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXVIII, p. 174 (1899). Über Glykokoll ist bes. einzuschen GONNERMANN, Pflüg. Arch., Bd. LIX, p. 42 (1894). — 10) Ch. S. FISCHER, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XIX, p. 164 (1894). — 11) E. FISCHER, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXV, p. 229 (1902).

hydrolysen als Spaltungskörper erhalten, doch liefern manche Eiweißkörper, wie das Kasein der Kuhmilch nur Spuren. Gelatine gibt nach GONNERMANN gegen $8\frac{1}{2}$ Proz. Glykokoll. SPIRO konstatierte es als Zersetzungsprodukt der Heterofibrinose, fand es aber nicht bei Spaltung von Protalbumose. Angaben über die Glykokollausbeute bei der Hydrolyse verschiedener tierischer Eiweißkörper hat endlich DUBROWIN¹⁾ geliefert. Fine Synthese des Glykokoll aus Chloressigsäure und Ammoniumkarbonat rührt von NENCKI²⁾ her.

2. Die α -Aminopropionsäure oder Alanin wurde sowohl bei der Säurehydrolyse als auch bei der Hydrolyse mit Barythydrat erhalten [Legumin: BLEUNARD³⁾]. E. FISCHER⁴⁾ wies die Abspaltung von Alanin, welche bis in die neueste Zeit bei der Säurehydrolyse noch nicht gelungen war, bei den verschiedensten Eiweißstoffen nach. Es handelt sich um das gewöhnliche d-Alanin, dessen Äthylesterchlorhydrat bei etwa 60° unter 10 mm Druck übergeht.

Weit verbreitet wurde schon früher gefunden das Phenylalanin, zuerst bei der Salzsäurehydrolyse des Kürbissamenproteids [SCHULZE⁵⁾], später aus vielen pflanzlichen und tierischen Eiweißstoffen. Es handelt sich um die linksdrehende Modifikation, welche auch in Keimlingen gefunden wird. Der salzsaure Phenylalaninäthylester geht nach FISCHER⁴⁾ unter 10 mm Druck bei 100 bis 130° über. Phenylalanin wird nach SCHULZE und WINTERSTEIN⁶⁾ durch Phosphorwolframsäure gefällt.

Nach E. FISCHER wird Phenylalanin am besten nach Verseifung seines Äthylesters isoliert⁷⁾.

Von der Phenyl- α -Aminopropionsäure leiten sich ab die bei der Eiweißfäulnis auftretende Phenylpropionsäure oder Hydrozimtsäure und Phenylessigsäure [SALKOWSKI⁸⁾] sowie das Phenyläthylamin [NENCKI⁹⁾, SPIRO¹⁰⁾], vielleicht auch der von OSSIKOVSKY¹¹⁾ bei der Fibrin-Pankreasverdauung gefundene Zimtaldehyd.

3. Das Paraoxyderivat des Phenylalanin oder Tyrosin, ist eines der wichtigsten und verbreitetsten Eiweißhydratationsprodukte, welches durch seine Schwerlöslichkeit in kaltem Wasser, Löslichkeit in ammoniakalischem Alkohol, die charakteristischen Farbenreaktionen und leicht kenntlichen Kristallformen in der Regel unschwierig nachgewiesen werden kann. Es wurde von LIEBIG¹²⁾ 1846 aus Käse isoliert, von HINTERBERGER¹³⁾ als Eiweißspaltungsprodukt nachgewiesen. Tyrosin wird aus Samenproteiden zu ungefähr 3 Proz. Ausbeute erhalten¹⁴⁾. Kasein liefert über

1) DUBROWIN, Biochem. Centr., 1903, Ref. No. 357. — 2) NENCKI, Ber. chem. Ges., Bd. XVI, p. 2827 (1883). — 3) A. BLEUNARD, Compt. rend., Bd. XC, p. 1080 (1880). Auch FLEURENT, *ibid.*, Bd. CXXI, p. 216 (1895). — 4) E. FISCHER, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXVI, p. 271 (1902). — 5) E. SCHULZE u. BARBIERI, Ber. chem. Ges., Bd. XVI, p. 1711 (1883); Bd. XIV, p. 1785 (1881); Zeitschr. physiol. Chem., Bd. VIII, p. 63 (1884); Bd. IX, 72 (1884). — 6) SCHULZE u. WINTERSTEIN, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXV, p. 210 (1902). — 7) Zum Nachweise von Phenylalanin vgl. auch DUCESCH, Hofmeist. Beitr., Bd. I, p. 339 (1902); SPIRO, *ibid.*, p. 347. — 8) E. u. H. SALKOWSKI, Ber. chem. Ges., Bd. XII, p. 648 (1879); Zeitschr. physiol. Chem., Bd. IX, p. 491 (1885). — 9) NENCKI, Sitz.-Ber. Wien. Akad., 1883. — 10) SPIRO, Hofmeist. Beitr., Bd. I, p. 347 (1902). — 11) J. OSSIKOVSKY, Ber. chem. Ges., Bd. XIII, p. 327 (1880). — 12) LIEBIG, Annal., Bd. LVII, p. 127 (1846); Bd. LXII, p. 257 (1847). — 13) HINTERBERGER, Lieb. Annal., Bd. LXXI, p. 70 (1845). Lit. über Tyrosin: REACH, Virch. Arch., Bd. CLVIII, p. 288 (1899). — 14) Über Tyrosin aus pflanzlichen Proteiden: E. SCHULZE, BARBIERI, BOSSHARD, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. VIII, p. 63 (1884); RITTHAUSEN, Eiweißkörper, p. 214; A. BLEUNARD, Compt. rend., Tome XC, p. 1080; FLEURENT, *ibid.*, Tome CXXI, p. 216 (1895).

4 Proz.¹⁾, Leim gar kein Tyrosin. Auch bei der Barytwasserhydrolyse, sowie bei der tryptischen Verdauung ergaben sich ähnliche Ausbeuten. Das Tyrosin, welches man bei der Salzsäure-Eiweißhydrolyse erhält, ist optisch aktiv, linksdrehend, das durch Baryt-Eiweißspaltung dargestellte Tyrosin jedoch inaktiv [SCHULZE und BOSSHARD²⁾]. Ausgehend von der Synthese des Benzoyltyrosin durch ERLÉNMEYER und HALSEY³⁾ stellte E. FISCHER⁴⁾ daraus das racemische Tyrosin sowie beide optisch aktiven Modifikationen dar. Das in der bekannten Weise in garbenförmig gestellten feinen Nadeln kristallisierende Tyrosin schmilzt bei 235°. Es gibt eine schön rote MILLON'sche Reaktion und die von LASSAIGNE⁵⁾ und MILLON⁶⁾ bei Eiweiß festgestellte gleiche Reaktion rührt, wie NASSE⁷⁾ nachgewiesen hat, von den Tyrosingruppen im Eiweißmolekül her. Mit einigen Tropfen H₂SO₄ erwärmt, und nach vorheriger Neutralisation mit Ba(OH)₂ mit FeCl₃ versetzt, färben sich Tyrosinlösungen violett [PIRIA⁸⁾]. In schwefelsaurer Lösung gibt Tyrosin mit Acetaldehyd eine Rotfärbung [DENIGÈS⁹⁾], mit Schwefelsäure und Formalin erwärmt eine schöne charakteristische Grünfärbung [MÖRNER¹⁰⁾]. Mit Diazobenzolsulfosäure in alkalischer Lösung gibt Tyrosin (wie das später zu erwähnende Histidin (welches aber keine MILLON'sche Probe liefert) Rotfärbung. Auch die „Xanthoproteinreaktion“ verdanken die Eiweißsubstanzen den Tyrosingruppen¹¹⁾, indem es sich um Nitrierung handelt.

Aus Tyrosin entsteht bei fermentativer Eiweißspaltung durch CO₂-Abspaltung Oxyphenyläthylamin [EMERSON¹²⁾]. Wie BAUMANN¹³⁾, ferner SALKOWSKI¹⁴⁾ nachgewiesen haben, hängt eine Reihe von Produkten der Eiweißäulnis mit Tyrosin zusammen: durch NH₃-Abspaltung entsteht p-Oxyphenylpropionsäure (p-Hydrocumarsäure), ferner p-Oxyphenylessigsäure, p-Kresol und schließlich Phenol.

4. Das von CRAMER¹⁵⁾ bei der Hydrolyse des Seidenleims entdeckte Serin, welches nach FISCHER und LEUCHS¹⁶⁾ identisch ist mit α-Amino-

1) Hierzu DRECHSEL, Journ. prakt. Chem., Bd. XXXIX, p. 425 (1889). R. COHN, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXII, p. 165 (1896); Bd. XXVI, p. 395 (1898); BIFFI, Virch. Arch., Bd. CLII, p. 130. Über Trennung von Leucin: HABERMANN u. EHRENFELD, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXVII, p. 18 (1902). — 2) SCHULZE u. BOSSHARD, Ber. chem. Ges., Bd. XVII, p. 1610 (1884). — 3) E. ERLÉNMEYER jun. u. HALSEY, Ber. chem. Ges., Bd. XXX, p. 2981 (1897); Lieb. Annal., Bd. CCCVII, p. 138 (1899). Über Darstellung von Tyrosin aus Phenylalanin: ERLÉNMEYER u. LIPP, Ber. chem. Ges., 1882, p. 1544. — 4) E. FISCHER, Ber. chem. Ges., Bd. XXXII, p. 3638 (1899). — 5) LASSAIGNE, Ann. chim. phys. (2), Tome XLV, p. 435 (1830), war der eigentliche Entdecker dieser Reaktion. — 6) E. MILLON, Compt. rend., Tome XXVIII, p. 40 (1849); Ann. chim. phys. (3), Tome XXIX, p. 507 (1850). — 7) O. NASSE, Sitz.-Ber., Halle, 31. März 1879; Pflüg. Arch., Bd. LXXXIII, p. 361 (1901). Die Reaktion ist eine „Nitrosoreaktion“, welche allen einfach hydroxylierten Benzolderivaten eigen ist. Über des Wesen der MILLON'schen Reaktion ferner W. VAUBEL, Zeitschr. angew. Chem., 1900, p. 1125. — 8) R. PIRIA, Lieb. Ann., Bd. LXXXII, p. 251 (1852). — 9) G. DENIGÈS, Compt. rend., Tome CXXX, p. 583 (1900). — 10) MÖRNER, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXVII, p. 86 (1902). — 11) Vgl. SALKOWSKI, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XII, p. 218 (1888); OBERMAYER, Centr. Physiol., Bd. VI, p. 300 (1892). — 12) EMERSON, Hofmeisters Beitr., Bd. I, p. 501 (1902); LANGSTEIN, ibid., p. 507. — 13) E. BAUMANN, Ber. chem. Ges., Bd. XII, p. 1450 (1879); Zeitschr. physiol. Chem., Bd. III, p. 149 (1879); Bd. I, p. 60 (1877); Bd. IV, p. 304 (1880); Ber. chem. Ges., Bd. X, p. 685 (1877). — 14) SALKOWSKI, Ber. chem. Ges., Bd. XIII, p. 189, 2217 (1880); Bd. XII, p. 1438 (1879); Zeitschr. physiol. Chem., Bd. VII, p. 450 (1883); Bd. X, p. 150 (1886); Bd. II, p. 420 (1878). Ferner WEYL, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. III, p. 312 (1879). Auch ZOJA, ibid., Bd. XXIII, p. 236 (1897). — 15) CRAMER, Journ. prakt. Chem., Bd. XCVI, p. 76. — 16) E. FISCHER u. LEUCHS, Ber. chem. Ges., Bd. XXXV, p. 3787; ERLÉNMEYER, ibid., p. 3769.

β -Oxypropionsäure ist von FISCHER¹⁾ auch bei der Hydrolyse von Horn erhalten worden, sowie aus Kasein und manchen anderen Eiweißstoffen. Wahrscheinlich gehört auch diese Oxyaminosäure zu den verbreiteten Eiweißhydratationsprodukten. Der Serinäthylester destilliert in der Fraktion 100—120° über²⁾. Beim Erhitzen entwickelt Serin wie alle bisher geprüften Oxyaminosäuren Dämpfe, welche einen mit HCl getränkten Fichtenspan röten.

5. Aminovaleriansäure ist, nach den neuesten Befunden zu urteilen, ebenfalls ein sehr verbreiteter Bestandteil des Eiweißhydrolysen-gemisches. Von den 12 theoretisch möglichen Säuren³⁾ ist bisher δ -Amino-*n*-Valeriansäure als Hydratationsprodukt angesehen worden⁴⁾. E. FISCHER¹⁾ hält es jedoch für recht wahrscheinlich, daß die bei Kaseinhydrolyse (und in Keimlingen) beobachtete Säure die α -Amino-Isovaleriansäure $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \text{CH} \cdot \text{CHNH}_2 \cdot \text{COOH}$ ist. SCHÜTZENBERGER⁵⁾ gab

bereits für die Baryt-Eiweißhydrolyse Entstehung von Aminovaleriansäure an, und BLEUNARD⁶⁾ gewann sie bei der Barythydrolyse von Legumin. Der schwierige Nachweis dieser Aminosäure ist durch FISCHERS Esterifizierungsmethode gleichfalls erleichtert. Die bei 55 bis 65° übergehende Fraktion enthält (bei Kaseinhydrolyse) Aminovaleriansäure als Hauptbestandteil⁷⁾. — Nicht ausgeschlossen ist, daß auch Aminobuttersäure noch öfter in Eiweißhydrolysen gemischen gefunden werden wird. FISCHER⁸⁾ vermutet, daß sie bei Leimhydrolyse erhalten wird.

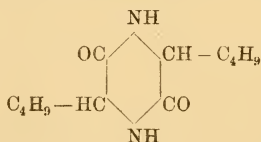
6. Das Leucin, nach SCHULZE und LIKIERNIK⁹⁾ identisch mit der α -Amino-Isobutylessigsäure, ist die einzige bisher allgemein aus Eiweiß erhaltene Aminokaprinsäure: $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHNH}_2 \cdot \text{COOH}$. Die *n*- α -

Aminokaprinsäure ist nicht in der Natur nachgewiesen. Da jedoch F. EHRLICH¹⁰⁾ aus den Melasseschlempen, ferner aus der Pankreasverdauung von Blutfibrin ein Isomeres des Leucin erhielt („Isoleucin“), so ist daran zu denken, daß doch noch andere Aminokaprinsäuren als Eiweißkonstituenten eine Rolle spielen könnten. Die Benennung Leucin sollte aber auf die erstgenannte natürlich vorkommende Aminosäure eingeschränkt bleiben. Leucin ist durch alle hydrolytischen Spaltungen aus sämtlichen Eiweißstoffen in großer Menge zu erhalten und wohl das quantitativ bedeutendste Spaltungsprodukt. BRACONNOT und PROUST stellten es zuerst dar, LAURENT und GERHARDT¹¹⁾ zeigten, daß es ein Homologes des Glykokoll ist. RITTHAUSEN¹²⁾ schätzt das aus Samen-

1) E. FISCHER, Ber. chem. Ges., Bd. XXXV, p. 2660 (1902); Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXVI, p. 462 (1902); Bd. XLII, p. 543 (1904). — 2) Über Serinnachweis: FISCHER, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXIII, p. 177 (1901); Bd. XXXV, p. 221; Bd. XXXVI, p. 472 (1902). — 3) Vgl. M. SLIMMER, Ber. chem. Ges., Bd. XXXV, p. 400 (1902). — 4) SALKOWSKI, Ber. chem. Ges., Bd. XVI, p. 1192 (1883); Bd. XXXI, p. 777 (1898). — 5) SCHÜTZENBERGER, Ann. chim. phys. (5), Tome XVI, p. 289. — 6) BLEUNARD, Compt. rend., Tome XC, p. 1080. — 7) Vgl. E. FISCHER, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXIII, p. 157 (1901). Aminovaleriansäure aus Edestin: E. ABDERHALDEN, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XL, p. 249 (1903). — 8) FISCHER, *ibid.*, Bd. XXXV, p. 70 (1902). — 9) SCHULZE u. LIKIERNIK, Ber. chem. Ges., Bd. XXIV, p. 669; Bd. XXVI, p. 56 (1893); Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XVII, p. 513 (1893). — 10) F. EHRLICH, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVII, p. 1809 (1904). — 11) A. LAURENT u. CH. GERHARDT, Compt. rend., Tome XXVII, p. 256 (1848); Ann. chim. phys. (3), Tome XXIV, p. 321 (1848). — 12) RITTHAUSEN, l. c., p. 215.

proteiden zu erhaltende Leucin auf 5—12 Proz. des Eiweiß. SCHÜTZENBERGER¹⁾ fand bei der Barytspaltung 24—25 Proz. Leucin und COHN²⁾ bei der Salzsäurehydrolyse des Kasein über 32 Proz. KÜHNE³⁾ schätzte das bei der tryptischen Hydrolyse entstehende Leucin sogar auf 40 Proz. des Eiweiß. Das bei der Eiweiß-Säurehydrolyse entstehende Leucin ist nach FISCHER die l-Modifikation. Wässrige Lösungen sind linksdrehend; saure und alkalische Lösungen drehen jedoch nach rechts. Durch Alkalihydrolyse erhält man inaktives Leucin⁴⁾; man kann auch die l-Modifikation durch Erhitzen mit Baryt inaktiv machen. Razemisches Leucin kann auf verschiedenem Wege synthetisch hergestellt werden⁵⁾; daraus die optisch aktiven Modifikationen leicht zugänglich zu machen, ist erst FISCHER über das Benzoylleucin⁶⁾ hinüber gelungen. Ganz reines Leucin mit dem Hydrolysengemische herzustellen, ist bisher äußerst schwierig gewesen und gelingt wohl am besten nach dem Veresterungsverfahren von E. FISCHER⁷⁾. Vielleicht sind verschiedene Angaben über angebliche Mehrzahl der natürlich vorkommenden Leucine⁸⁾ auf Beimengungen der Leucinpräparate zurückzuführen. Leucin fällt beim Erkalten der wässrigen Lösung in charakteristischen kugeligen Aggregaten aus; reines Leucin schmilzt nach FISCHER bei 293—295° corr; trocken erhitzt zerfällt es in CO₂ und das charakteristisch riechende Amylamin; seine Cu-Verbindung bildet schwerlösliche kugelige Nadelaggregate. Die Konstitution des von EHRLICH neuestens aufgefundenen δ-Isoleucin ist noch unbekannt. Isoleucinkupfer ist im Gegensatz zu Leucinkupfer sehr leicht in Methylalkohol löslich.

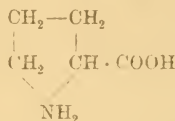
7. Das Leucinimid, welches eine Verkettung zweier Leucinkerne aufweist, ein „Disobutyl-Diacipiperazin“ (C₆H₁₁NO)₂:



ist ein theoretisch sehr interessantes Spaltungsprodukt von Eiweißstoffen, das bereits seit längerer Zeit aus der Säurehydrolyse bekannt ist⁹⁾, und welches SALASKIN¹⁰⁾ auch bei der fermentativen Eiweißspaltung erhielt. Nach FISCHER¹¹⁾ empfiehlt sich das Esterifizierungsverfahren auch für die Leucinimiddarstellung. Es ist jedoch noch nicht in allen Fällen völlig sicher, ob das Leucinimid nicht sekundär bei der Hydrolyse aus Leucin hervorgegangen ist.

1) SCHÜTZENBERGER, l. c.; FLEURENT, Compt. rend., Tome CXXI, p. 216 (1895). — 2) R. COHN, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXII, p. 166 (1896), Bd. XXVI, p. 395 (1898). — 3) KÜHNE, Virch. Arch., Bd. XXXIX, p. 130 (1867). — 4) E. SCHULZE u. BOSSHARD, Ber. chem. Ges., Bd. XVII, p. 1610 (1884); Zeitschr. phys. Chem., Bd. IX, p. 63 (1884). — 5) Vgl. SCHULZE u. LIKIERNIK, Zeitschr. phys. Chem., l. c.; ferner ERLÉNMEYER u. KUNLIN, Lieb. Ann., Bd. CCCXVI, p. 145 (1901); L. BOUVEAULT u. R. LOCQUIN, Bull. soc. chim. (3), Tome XXXI, p. 1180 (1904). — 6) E. FISCHER, Ber. chem. Ges., Bd. XXXIII, p. 2372 (1900). — 7) E. FISCHER, Ber. chem. Ges., Bd. XXXIV, p. 446 (1901). — 8) Vgl. B. GMBLIN, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XVIII, p. 21 (1893); COHN, Ber. chem. Ges., Bd. XXVII, p. 2727 (1894). — 9) Ältere Lit. bei RITTHAUSEN, Ber. chem. Ges., Bd. XXIX, p. 2109 (1896); R. COHN, Zeitschr. phys. Chem., Bd. XXIX, p. 283 (1900). — 10) SALASKIN, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXII, p. 592 (1901). — 11) E. FISCHER, Ber. chem. Ges., Bd. XXXIV, p. 448 (1901).

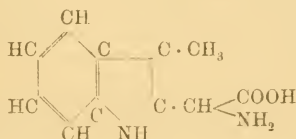
8. Die α -Pyrrolidinkarbonsäure ist erst von E. FISCHER¹⁾ als weit verbreitetes Eiweißspaltungsprodukt nachgewiesen worden: sie entsteht sowohl bei Säure- als auch bei Alkalihydrolysen. Diese Pyrrolidinkarbonsäure:



wurde durch ihre Phenylisocyanatverbindung charakterisiert. Unbekannt ist, ob die Beziehungen zwischen Succinimid und Pyrrolidin²⁾ eine Bedeutung für die Eiweißchemie besitzen. Nach FISCHER entstehen über 3 Proz. des Eiweißgewichtes an Pyrrolidinkarbonsäure bei Kasein-HCl-Hydrolyse.

9. Eine Oxypyrrolidin- α -Karbonsäure wurde von FISCHER³⁾ bei der Hydrolyse von Leim und Kasein beobachtet; vielleicht ist auch diese Säure ein weit verbreitetes Spaltungsprodukt. Pyrrolidonkarbonsäure fand FISCHER⁴⁾ bei der Hydrolyse von Horn sekundär aus Glutaminsäure entstanden. Zweifelhaft ist das Vorkommen von Pyridinderivaten unter den Eiweißhydratationsprodukten. Eine ältere Angabe von COHN⁵⁾ hat sich nicht stichhaltig erwiesen, und neuere Angaben [SAMUELY, LANGSTEIN⁶⁾] sind fragmentarisch geblieben.

10. Skatolaminoessigsäure, identisch mit dem lange gesuchten „Tryptophan“⁷⁾, wurde erst vor kurzem durch HOPKINS und COLE⁸⁾ aus dem tryptischen Verdauungsgemische verschiedener Eiweißstoffe isoliert:



Tryptophan wird, wie VINES⁹⁾ zeigte, auch durch pflanzliche proteolytische Enzyme aus Eiweiß allgemein gebildet. Es gibt in angesäuerter Lösung mit Cl oder Br leicht einen rotvioioletten Farbstoff („Tryptophanreaktion“); es ist identisch mit dem „Proteinchromogen“ älterer Autoren (STADELMANN) und schon NENCKI¹⁰⁾ dachte an einen Zusammenhang dieser Substanz mit Skatolaminoessigsäure. KLUG¹¹⁾ isolierte ein Oxydationsprodukt des Tryptophan, welches mit Chlorwasser die violettrote Reaktion gibt. Wie HOPKINS¹²⁾ nachwies, beruht die

1) E. FISCHER, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXIII, p. 152, 412 (1901); Bd. XXXV, p. 227 (1902); Bd. XXXIX, p. 155 (1903), Bd. XL, p. 215 (1903). — 2) Vgl. LADENBURG, Ber. chem. Ges., Bd. XX, p. 2215 (1887). — 3) E. FISCHER, Ber. chem. Ges., Bd. XXXV, p. 2660 (1902); Zeitschr. physiol. Chem. Bd. XXXIX, p. 155 (1903). — 4) S. Ann. 1, p. 21. — 5) R. COHN, Ber. chem. Ges. Bd. XXIX, p. 1785 (1896). — 6) LANGSTEIN, Hofmeisters Beitr., Bd. I, p. 512 (1902); SAMUELY, ibid., Bd. II, p. 363 (1902). Vgl. auch BERNERT, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXVI, p. 272 (1898). — 7) Bezeichnung von NEUMEISTER, Zt. Biolog. Bd. XXVI, p. 329, Ann. (1890). — 8) F. G. HOPKINS u. S. W. COLE, Journ. of Physiol., Vol. XXIX, p. 451 (1902); Vol. XXVII, p. 418 (1901); Vol. XXIX, p. 451 (1903). — 9) VINES, Annals of Bot., Vol. XVI, p. 1 (1902). — 10) NENCKI, Chem. Centr., 1891, Bd. I, p. 589; Ber. chem. Ges., Bd. XXVIII, p. 560 (1895). — 11) KLUG, Pflüg. Arch., Bd. LXXXVI, p. 194 (1901). — 12) HOPKINS u. COLE, Proc. Roy. Soc., Tome LXVIII, p. 21 (1901).

ADAMKIEWICZsche¹⁾ Eiweißprobe (rotviolette Färbung der eisessigsäuren Lösung mit konzentrierter Schwefelsäure) auf der entsprechenden Reaktion der Skatolaminoessigsäure und zeigt also den betreffenden Komplex im Eiweißmolekül an. Ferner wies HOPKINS nach, daß der Ausfall der Probe auf Beimengung von Glyoxylsäure in der käuflichen Essigsäure beruht, und daß daher die Probe rationell mit Glyoxylsäure oder mit einer mit Na-Amalgam behandelten, daher Glyoxylsäure enthaltenden Oxalsäurelösung angestellt wird. Auch die tiefblaue Färbung, welche trockenes, mit Alkohol und Äther gewaschenes Eiweiß beim Erhitzen mit rauchender HCl gibt (LIEBERMANNsche Reaktion), beruht nach COLE²⁾ auf Wechselwirkung zwischen dem aus Eiweiß abgespaltenen Tryptophan und der als Verunreinigung im Äther anwesenden Glyoxylsäure. Auf Tryptophanabspaltung aus Eiweiß beruhen nach COLE außerdem die purpurrote Färbung von Eiweiß mit starker HCl und Rohrzucker (RASPAILS Probe) oder Furfurol, ferner die Reaktion nach REICHL: tiefblaue Färbung von Eiweiß beim Erhitzen mit starker HCl, einem Tropfen FeCl₃ und etwas Benzaldehyd. OSBORNE und HARRIS³⁾ fanden bei der Prüfung einer großen Anzahl pflanzlicher Eiweißstoffe, daß die Intensität der Tryptophanreaktion sehr schwankt. Ob, wie zu vermuten, der Tryptophangehalt Verschiedenheiten zeigt, müssen erst verlässliche quantitative Methoden lehren.

Nach GNEZDA⁴⁾ geben Albumin, Peptone und Gelatine mit schmelzender Oxalsäure ein rotes Sublimat, ähnlich wie Indol und Skatol selbst. Auch dieses Verhalten ist wohl auf die Tryptophangruppen im Eiweiß zurückzuführen.

Auf der Gegenwart des Kernes der Skatolaminoessigsäure im Eiweißmolekül beruht nun zweifellos die Bildung der Skatolkarbonsäure [SALKOWSKI⁵⁾], sowie der Skatolessigsäure [NENCKI, SALKOWSKI⁶⁾] bei der Eiweißfäulnis, sowie die Bildung von Indol und Skatol bei der Ätzkalischmelze und Fäulnis von Eiweißkörpern⁷⁾. Die Indol bildenden Bakterien formieren, wie ERDMANN und WINTERNITZ⁸⁾ zeigten, auch Tryptophan, und nach ELLINGER und GENTZEN⁹⁾ darf das Tryptophan als eine Vorstufe der Indolbildung bei der bakteriellen Eiweißzersetzung im Dickdarm angesehen werden. Von Bedeutung ist endlich die Feststellung ELLINGERS¹⁰⁾, daß Tryptophan im Tierorganismus in Kynurensäure oder γ -Oxy- β -Chinolinkarbonsäure übergeht, womit die Aussicht eröffnet wird, daß physiologische Beziehungen zwischen den Indolgruppen im Eiweiß und Pyridin- und Chinolinderivaten bestehen.

1) ADAMKIEWICZ, Pflüg. Arch., Bd. IX, p. 157; Ber. chem. Ges., Bd. VIII, p. 161 (1875). — 2) S. W. COLE, Journ. of Physiol., Vol. XXX, p. 311 (1903). — 3) TH. B. OSBORNE u. J. F. HARRIS, Journ. Americ. Chem. Soc., Vol. XXV, p. 853 (1903). — 4) J. GNEZDA, Compt. rend., Tome CXXVIII, p. 1584 (1899). — 5) SALKOWSKI, Ber. chem. Ges., Bd. XIII, p. 189, 2217 (1880). — 6) NENCKI, Wiener Akad., Bd. XCVIII (11b), (1889); SALKOWSKI, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXVII, p. 302 (1899). — 7) BOPP, Lieb. Ann., Bd. LXIX, p. 21; KÜHNE, Ber. chem. Ges., Bd. VIII, p. 206 (1875); NENCKI, ibid., p. 336, 722, Bd. X, p. 1032 (1877); BRIEGER, ibid., p. 1027, Bd. XII, p. 1985 (1879); Zeitschr. phys. Chem., Bd. IV, p. 414 (1880). Bd. III, p. 134 (1879); NENCKI, ibid., Bd. IV, p. 371 (1880); Journ. prakt. Chem., Bd. XVII, p. 97 (1878). Darstellung: SALKOWSKI, Zeitschr. phys. Chem., Bd. VIII, p. 417 (1884); KOUKOL-YASNOPOLSKI, Pflüg. Arch., Bd. XII, p. 78 (1875); WEYL, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. I, p. 339 (1877). — 8) ERDMANN u. WINTERNITZ, Münch. med. Wochenschr., 1903, No. 23. — 9) ELLINGER u. GENTZEN, Hofmeisters Beitr., Bd. IV, p. 171 (1903). — 10) A. ELLINGER, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVII, p. 1801 (1904); Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XLIII, p. 325 (1904).

Ein bei der Eiweißhydrolyse auftretendes Indolderivat ist nach BAUM und SWAIN¹⁾ auch das Skatosin $C_{10}H_{16}N_2O_2$, dessen Natur noch einer näheren Aufklärung harret.

11. Aminobernsteinsäure oder Asparaginsäure ist in razemischer Form und in ihrer l-Modifikation ein regelmäßiger Befund bei der Eiweißhydrolyse durch Säuren, Alkalien und Enzyme [RITTHAUSEN, HLASIWETZ und HABERMANN, SCHULZE und BOSSHARD, DRECHSEL, SCHÜTZENBERGER, SALKOWSKI, KUTSCHER und andere Forscher²⁾]. Es wurde behauptet, daß pflanzliche Eiweißstoffe mehr Asparaginsäure liefern, als tierische, doch wird sich diese Meinung mit Verbesserung der analytischen Methoden vielleicht noch modifizieren. In älterer Zeit kannte man die Asparaginsäure nur durch die Bereitung aus Asparagin³⁾. Die Stellung des Asparagin als Amid zur Asparaginsäure entdeckten BOUTRON-CHARLARD und PELOUZE⁴⁾. Synthetisch stellte PUTTI⁵⁾ Asparaginsäure dar durch Reduktion des Oxim des Oxalessigäthers mit Natriumamalgam. PASTEUR⁶⁾ lehrte 1852 die aktiven Formen der Asparaginsäure kennen. Die l-Asparaginsäure wird durch Erhitzen auf 170° optisch inaktiv⁷⁾. Die schwer lösliche Aminobernsteinsäure wurde bisher gewöhnlich in Form ihres Kupfersalzes isoliert und identifiziert⁸⁾, doch hat FISCHERS Estermethode sich auch hier sehr bewährt; Asparaginsäureäthylester destillierte bei 110—130° über [10 mm Druck⁹⁾]. Ob die Amide der Aminobernsteinsäure und Aminoglutarsäure im Eiweißmolekül „präformiert“ sind, wie mehrfach vermutet wurde, ist nicht mit Sicherheit bekannt.

12. α-Aminoglutarsäure oder Glutaminsäure ist gleichfalls ein allgemein verbreitetes und leicht nachweisbares Produkt der Eiweißhydrolysen, welches zuerst von RITTHAUSEN¹⁰⁾ aus Kleber dargestellt wurde. Sie ist aus manchen Eiweißkörpern, wie Kasein, Kleber, äußerst reichlich zu erhalten¹¹⁾ und soll mitunter mehr als 20 Proz. des ange-

1) BAUM, Hofmeist. Beitr., Bd. III, p. 439; SWAIN, *ibid.*, p. 442 (1903). Das von GNEZDA, *Compt. rend.*, Tome CXXXIII, p. 517 (1901), als Chlorisatin angesprochene Eiweißabbauprodukt bedarf noch der Aufklärung. — 2) RITTHAUSEN u. KREUSLER, *Journ. prakt. Chem.*, Bd. CVIII, p. 240 (1869); HLASIWETZ u. HABERMANN, *Lieb. Ann.*, Bd. CLIX, p. 304 (1871); SCHULZE u. BOSSHARD, *Zeitschrift physiol. Chem.*, Bd. IX, p. 63 (1884); DRECHSEL, *Journ. prakt. Chem.*, Bd. XXXIX, p. 425 (1889); SCHÜTZENBERGER, l. c.; SALKOWSKI u. RADZIEJEWSKI, *Ber. chem. Ges.*, Bd. VII, p. 1050 (1874); KUTSCHER, *Trypsinverdauung* (1899); GAERTGENS, *Zeitschr. physiol. Chem.*, Bd. I, p. 277 (1877); KUTSCHER, *Zeitschr. physiol. Chem.*, Bd. XXVIII, p. 123 (1899). — 3) Vgl. PLISSON, *Ann. chim. phys.*, Tome XXXV, p. 175 (1827). — 4) BOUTRON-CHARLARD u. PELOUZE, *Ann. chim. phys.* (2), Tome LII, p. 90 (1833). — 5) A. PUTTI, *Chem. Centr.*, 1888, Bd. I, p. 68. — 6) PASTEUR, *Ann. chim. phys.* (3), Tome XXXIV, p. 30 (1852). — 7) A. MICHAEL u. WING, *Amer. chem. Journ.*, Vol. VII, p. 278 (1885). Vgl. auch E. P. COOK, *Ber. chem. Ges.*, Bd. XXX, p. 291 (1897); *Chem. Centr.*, 1897, Bd. II, p. 594. — 8) Zum Nachweise außer der in Ann. 2 oben zit. Arbeiten auch HENSE, *Ber. chem. Ges.*, Bd. XXXIV, p. 348 (1901). — 9) Vgl. E. FISCHER, *Zeitschr. physiol. Chem.*, Bd. XXXIII, p. 171 (1901). — 10) RITTHAUSEN, *Journ. prakt. Chem.*, Bd. XCIX, p. 454 (1866). Eiweißkörper (1872), p. 215. — 11) Vgl. RITTHAUSEN, l. c.; PANZER, *Zeitschr. physiol. Chem.*, Bd. XXIV, p. 138 (1897); HLASIWETZ u. HABERMANN, *Ber. chem. Ges.*, Bd. V, p. 800 (1872); *Lieb. Annal.*, Bd. CLXIX, p. 150 (1873); E. FISCHER, *Zeitschr. physiol. Chem.*, Bd. XXXIII, p. 153 (1901). Sonstige Lit. über Glutaminsäure: R. COHN, *Zeitschr. physiol. Chem.*, Bd. XXII, p. 174 (1896); DRECHSEL, *Journ. prakt. Chem.*, Bd. XXXIX, p. 425 (1889); KUTSCHER, *Zeitschr. physiol. Chem.*, Bd. XXVIII, p. 123 (1899); Bd. XXXVIII, p. 126 (1903); SCHULZE *ibid.*, Bd. IX, p. 253 (1886); Bd. VIII, p. 63 (1884); SCHEIBLER, *Ber. chem. Ges.*, Bd. XVII, p. 1725 (1884) [Drehungsvermögen]; ETARD, *Compt. rend.*, Tome CXXXIII, p. 1231 (1901).

wandten Eiweiß ausmachen. Am besten wird Glutaminsäure nach dem Vorgange von HLASIWETZ und HABERMANN aus dem Salzsäurehydratationsgemische gewonnen, indem das konzentrierte Aminosäurengemisch mit gasförmiger HCl gesättigt in der Kälte stehen bleibt, worauf das Chlorhydrat auskristallisiert. HABERMANN und EHRENFELD¹⁾ erhielten durch Behandlung des Kasein mit verdünnter HNO₃ Oxyglutaminsäure, welche offenbar den Glutaminsäureresten des Eiweiß entstammt.

13. Oxyaminobernsteinsäure C₄H₇NO₅ wurde von SKRAUP²⁾ in geringer Menge unter den Hydratationsprodukten von Kasein entdeckt.

Schließlich wäre der gleichfalls erst in jüngster Zeit durch SKRAUP entdeckten, durch Phosphorwolframsäure nicht fällbaren Diaminosäuren zu gedenken. Sie sind sämtlich bisher nur aus der HCl-Hydrolyse des Kasein bekannt. Es sind dies: Kaseinsäure C₉H₁₆N₂O₇, welche sehr wahrscheinlich eine gesättigte, dreibasische, vieratomige Diaminosäure, eine Nonan-ol-diamino-trisäure darstellt; ferner Kaseinsäure C₁₂H₁₆N₂O₅, eine zweibasische Säure; endlich eine Diaminodioxykorksäure C₈H₁₆N₂O₆, deren Konstitution noch unbekannt ist.

Es wird eine der nächsten Aufgaben sein, nach Kenntnis der einzelnen Monaminosäuren, welche sich aus Eiweiß erhalten lassen, von

	Kristall. Pflanzblut-Oxy- hämoglobin. Abderhalden, Zeitschr. phys. Chem., Bd. XXXVII, p. 433 (1903).	Kristall. Serumalbumin (Pfordl). Abderhalden, Zeitschr. phys. Chem., Bd. XXXVII, p. 435 (1903).	Kristall. Harn-Eiweiß. Abderhalden, Zeitschr. phys. Chem., Bd. XXXVII, p. 440 (1903); Bd. XL, p. 246 (1903).	Zehn. Langstein, Zeitschr. phys. Chem., Bd. XXXVII, p. 508 (1903).	Leim. E. Fischer u. Levene, Zeitschr. phys. Chem., Bd. XXXV, p. 70 (1902).	Horn. E. Fischer u. Dörpingshaus, Zeitschr. phys. Chem., Bd. XXXVI p. 462 (1902).	Fibrin der Seide. Fischer, Zeitschr. phys. Chem., Bd. XXXIII, p. 177 (1901); Bd. XXXIX, p. 155 (1903).	Kasein aus Kuhmilch. Fischer, ibid.
Alanin	4,19	2,68	3,6	0,5	0,8	1,2	21,0	
Leucin	29,04	20,0	20,9	11,25	2,1	18,3	1,5	+
α-Pyrrolidinkarbonsäure	2,34	1,04	1,7	1,49	5,2	3,6	+	+
Phenylalanin	4,24	3,08	2,4	6,96	0,4	3,0	1,5	+
Glutaminsäure	1,73	1,52	6,3	11,78	0,88	3,0		+
Asparaginsäure	4,43	3,12	4,5	1,04	0,56	2,5		+
Cystin	0,31	2,3	0,25					+
Serin	0,56	0,6	0,33			0,68	+	+
Oxy-α-Pyrrolidinkarbonsäure	1,04		2,0					+
Tyrosin	1,33	2,1	2,13				10,0	
Lysin	4,28		1,0					
Histidin	10,96		1,1					
Arginin	5,42		11,7					
Tryptophan	+	+	+					
Leucinimid			1,8					
Glykokoll	—	—	3,8					
α-Aminoisovaleriansäure			+		16,5 wahrsch.	0,34	36,0	+
Aminobuttersäure					?			
Pyrrolidonkarbonsäure						1,7		
Summa Proz.	69,87	36,44	61,71	33,02	26,44	40,02		

1) HABERMANN u. EHRENFELD, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXV, p. 231 (1902). — 2) ZD. SKRAUP, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVII, p. 1801 (1904); Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XLII, p. 275 (1904); J. WOHLGEMUTH, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVII, p. 4362 (1904), berichtet über Darstellung von Oxy-diamino-sebacinsäure und Oxy-aminokorksäure aus Leber-Nukleoprotein nach H₂SO₄-Hydrolyse.

denen aber allerdings noch manche ihrer Entdeckung harren dürften, in möglichst vielen verschiedenen Eiweißstoffen deren quantitatives Verhältnis zu eruieren. Der Anfang hierzu ist gemacht, die beifolgende Tabelle zeigt die von FISCHERS Mitarbeitern an pflanzlichen und tierischen Proteiden erzielten Resultate¹⁾, welche jedenfalls schon in nächster Zukunft eine erhebliche Vermehrung erfahren werden. Die quantitativen Werte sind nur annähernd, indem eine völlige Abtrennung des Ester nicht erzielt werden konnte, und es sind wohl alle Zahlen, zum Teil erheblich, zu vergrößern. Einen Vergleich der Ausbeute bei Säure- und Alkalihydrolyse haben schon vor längerer Zeit SCHULZE, BARBIERI und BOSSHARD²⁾ vorgenommen, ohne daß sich eine deutliche Verschiedenheit feststellen ließ. Auch die vollständige Hydrolyse mit Wasser allein unter Anwendung von höherem Druck, welche LJUBAWIN³⁾ zuerst verwendete, hat anscheinend dieselben Erfolge ergeben. Schon jetzt läßt sich behaupten, daß in den differenten Proteiden (das Gleiche gilt von den in die Tabelle mit aufgenommenen Stoffen des „Diaminostickstoffes“) bezüglich des Gehaltes an den einzelnen Fettsäureresten Verschiedenheiten obwalten, und man darf von diesen Untersuchungen höchst bedeutsame Aufschlüsse zur Eiweißchemie erwarten.

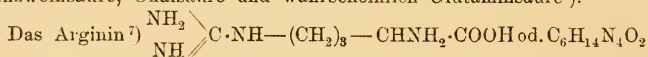
C. Stoffe, welche bei der Säurehydrolyse von Eiweiß „Diamino-N“ liefern⁴⁾.

Eiweißspaltungsprodukte basischer Natur, welche den Diaminosäuren zuzurechnen sind, hat 1889 DRECHSEL⁵⁾ zuerst kennen gelehrt, indem er aus der Salzsäurehydrolyse des Kasein mehrere Basen dieser Art isolierte. Die eine hiervon, das Lysin, welche schon DRECHSEL richtig als Diaminokapronsäure erkannte, wurde späterhin als weitverbreitetes Eiweißhydrolysenprodukt vorgefunden. DRECHSELS „Lysatinin“⁶⁾ konnte jedoch später ebensowenig wie die gleichfalls angegebene Diaminoessigsäure⁷⁾ wiedergefunden werden. HEDIN⁸⁾ hat vielmehr für das Lysatinin die seither allgemein angenommene Vermutung aufgestellt,

1) Die von COHN, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXVI, p. 395 (1898), mitgeteilten Daten beruhen auf weit unsichereren Methoden. — 2) SCHULZE, BARBIERI u. BOSSHARD, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. IX, p. 63 (1874). Die zahlreichen Arbeiten über Alkalihydrolyse von SCHÜTZENBERGER, Bull. soc. chim., 1874, Tome II, p. 482; Tome XXIII; Tome XXIV (1875); Compt. rend., Tome LXIX, p. 232; Tome LXXXI, p. 1108 (1875); Bull. soc. chim., Tome XXV, p. 147 (1876); Compt. rend., Tome LXXXIV, p. 124 (1877), Tome CI, p. 1267 (1886), betreffen in den dargestellten Produkten „Tyrolean“, „Butalanin“, „Leucine“ schwer aufzuklärende, wohl sicher Gemenge darstellende Präparate. A. BLEUARD, Compt. rend., Tome XC, p. 1080; Ann. chim. phys., (5), Tome XIX, p. 574; Tome XXVI, p. 5 (1882); FLEURENT, Compt. rend., T. CXVII, p. 790 (1893); T. CXCI, p. 216 (1895). — 3) LJUBAWIN, Hoppe-Seylers med.-chem. Untersuch., 1871, p. 463. Auch GABRIEL, Jour. f. Landwirtschaft, Bd. XXXVII, p. 335 (1889). — 4) Über die basischen Produkte der Eiweißspaltung vgl. die treffliche Zusammenstellung von E. SCHULZE u. WINTERSTEIN, Ergebn. d. Physiol., 1. Jahrg. (1902), Bd. I, p. 32; ferner KOSSEL, Ber. chem. Ges., Bd. XXXIV, p. 3214 (1901). — 5) DRECHSEL, Ber. chem. Ges., Bd. XXIII, p. 3096 (1890); Du Bois Arch., 1891, p. 248; Ber. sächs. Ges. d. Wiss., 1892, p. 118; DRECHSEL u. KRÜGER, Ber. chem. Ges., Bd. XXV, p. 2454 (1892), Bd. XXVIII, p. 3189 (1895); SIEGFRIED, Bd. XXIV, p. 418 (1891). — 6) Über Lysatinin auch SIEGFRIED, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXV, p. 192 (1902). — 7) Durch WILLSTÄTTER, Ber. chem. Ges., Bd. XXXV, p. 1379 (1902) ist es sehr zweifelhaft geworden, ob DRECHSEL wirklich Diaminoessigsäure in Händen hatte. Vgl. auch S.-P.-L. SÖRENSEN, Compt. r. trav. Labor. Carlsberg, Vol. VI, 1. Livr., p. 61. Über die interessanten Beziehungen der Diaminoessigsäure zum Allantoin vgl. KOSSEL, Ber. chem. Ges., Bd. XXXIV, p. 3219 (1901). — 8) HEDIN, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XX, p. 186; Bd. XXI, p. 155, 297 (1895).

daß diese Substanz ein Gemenge von Lysin und dem zuerst durch SCHULZE und STEIGER¹⁾ in Keimlingen entdeckten Arginin gewesen sei. Das Arginin wurde durch SCHULZE²⁾ in seiner Konstitution gänzlich aufgeklärt und auch synthetisch gewonnen; es handelt sich um Guanidino- α -Aminovaleriansäure. Durch die schönen Arbeiten von E. FISCHER³⁾ sind die meisten Diaminosäuren synthetisch leicht zugänglich geworden und bereits genau bekannt. 1896 entdeckte nun KOSSEL⁴⁾ ein weiteres basisches Eiweißspaltungsprodukt, das Histidin. Das analytische Verhalten dieser drei Stoffe zeigt viel Analogien. Deswegen und wegen des gleichen C-Gehaltes hat KOSSEL vorgeschlagen, diese Substanzen „Hexonbasen“ zu nennen. Diesen drei Diamino-Monokarbonsäuren hat nun SKRAUP in neuester Zeit noch eine ganze Anzahl zum Teil erst aufzuklärender Diaminoderivate hinzugefügt, welche bisher nur aus der Kaseinhydrolyse bekannt sind: Diaminoglutarsäure, Diaminoadipinsäure und drei Diaminooxypolykarbonsäuren.

Das Lysin, nach E. FISCHERS Synthese sicher mit α - ϵ -Diaminokapronsäure identisch: $\text{CH}_2\text{NH}_2 - (\text{CH}_2)_3 - \text{CHNH}_2 - \text{COOH}$ oder $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$, kann von den übrigen Hexonbasen durch seine Nichtfällbarkeit mit AgNO_3 getrennt werden. Es ist wie Arginin und Histidin durch Phosphorwolframsäure fällbar. Isoliert wird es am besten nach Zerlegen des Phosphorwolframniederschlags durch Baryt als Lysinpicrat⁵⁾. Die Oxydation des Lysin mit Permanganat ergibt nach ZICKGRAF HCN , n -Brenzweinsäure, Oxalsäure und wahrscheinlich Glutaminsäure⁶⁾.



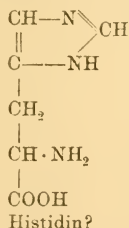
gibt entsprechend seiner Konstitution beim Kochen mit Barytwasser Harnstoff und α - δ -Diaminovaleriansäure [Ornithin⁸⁾]. Arginin fällt wie Histidin als Silbernitratverbindung quantitativ aus, wird am besten nach dem von KOSSEL und seinen Mitarbeitern⁹⁾ ermittelten quantitativen Verfahren durch Fällung des Histidin mit Hg-Sulfat vom Histidin getrennt. Mit den Argininresten im Eiweißmolekül steht zweifellos die von KUTSCHER und ZICKGRAF¹⁰⁾ beobachtete Guanidinbildung aus Leim bei der Permanganatoxydation in Verbindung, da auch Arginin bei der Oxydation Guanidin liefert¹¹⁾ neben Bernsteinsäure und Guanidinobutter-

1) SCHULZE u. STEIGER, Ber. chem. Ges., Bd. XIX, p. 1777; Zeitschr. phys. Chem., Bd. XI, p. 43 (1887). — 2) E. SCHULZE, Ber. chem. Ges., Bd. XXXII, p. 3191 (1899); Bd. XXX, p. 2879 (1897); Zeitschr. phys. Chem., Bd. XXVI, p. 1 (1898). — 3) E. FISCHER, Ber. chem. Ges., Bd. XXXIV, p. 454, 2900 (1901); Bd. XXXV, p. 3772 (1902); Sitz-Ber. Berlin. Akad., 1900, p. 1110. — 4) KOSSEL, Sitz-Ber. Berlin. Akad., 9. April 1896; Zeitschr. phys. Chem., Bd. XXII, p. 182 (1896); Bd. XXVIII, p. 382 (1899). — 5) Über Lysin Darstellung: KOSSEL, Zeitschr. phys. Chem., Bd. XXVI, p. 586 (1899); WILLDENOW, ibid., Bd. XXV, p. 523 (1898); HENDERSON, Bd. XXIX, p. 320 (1900); HERZOG, Bd. XXXIV, p. 525 (1902); M. SIEGFRIED, ibid., Bd. XLIII, p. 363 (1905). Das bei Eiweißspaltung entstehende Lysin ist rechtsdrehend. — 6) ZICKGRAF, Ber. chem. Ges., Bd. XXXV, p. 3401 (1902). — 7) Vgl. die Monographie von SCHULZE in Erg. d. Physiol., 1902; ferner Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXIV, p. 128 (1901); KUTSCHER, ibid., Bd. XXXII, p. 476 (1901); HERZOG, Bd. XXXIV, p. 525 (1902). — 8) Über Ornithin: JAFFÉ, Ber. chem. Ges., Bd. X, p. 1925; Bd. XI, p. 406 (1878). — 9) KOSSEL u. KUTSCHER, Zeitschr. phys. Chem., Bd. XXXI, p. 165 (1900); KOSSEL u. PATTEN, Bd. XXXVIII, p. 39 (1903). — 10) KUTSCHER u. ZICKGRAF, Berlin. Akad., Bd. XXVIII, p. 624 (1903). Damit wurden die von POMMERENIG, Hofmeisters Beitr., Bd. I, p. 566 (1902) bestrittenen älteren Angaben bestätigt. — 11) KUTSCHER u. BÉNECHE, Zeitschr. phys. Chem., Bd. XXXII, p. 278, 413 (1901).

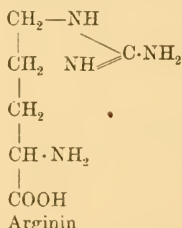
säure. Auch die Harnstoffbildung aus Eiweiß¹⁾ bei Oxydationen beruht augenscheinlich auf den Argininresten, möglicherweise auch den Histidinresten im Eiweißmolekül. Wir wissen heute ferner, daß Lysin und Arginin in engem Zusammenhange stehen mit zwei bei der Eiweißfäulnis regelmäßig auftretenden Basen: Putrescine (Tetramethyldiamin) und Cadaverin (Pentamethyldiamin), deren Konstitution von UDRANSZKY und BAUMANN²⁾ aufgeklärt worden ist. ELLINGER³⁾ zeigte, daß beide Diamine unter CO₂-Abspaltung aus den Diaminosäuren hervorgehen: Anseheinend kann diese Spaltung auch auf katalytischem Wege erfolgen, denn WERIGO⁴⁾ gab an, Pentamethyldiamin bei der Pankreasverdauung gefunden zu haben, und ETARD und VILA fanden dasselbe auch bei der Schwefelsäurehydrolyse von Muskeln⁵⁾. Zweifelhaft sind die Angaben von SUSUKI⁶⁾ über lockere Verbindungen von Eiweiß und Arginin in Coniferensamen.

Ob die von GULEWITSCH und AMIRADZIBI⁷⁾ im Fleischextrakt gefundene und als Carnosin bezeichnete Base, welche dem Arginin sehr ähnlich sein soll (C₉H₁₄N₄O₃), wirklich in verwandter Beziehung mit Arginin steht, muß abgewartet werden.

Dem Histidin C₆H₉N₃O₂ gab FRÄNKEL⁸⁾ die Konstitution einer Amino-methyl-dihydropyrimidinkarbonsäure, doch es ist wahrscheinlicher, daß das Histidin, wie PAULY⁹⁾ dargelegt hat, den Imidazol- oder Glyoxalinring enthält. Da Histidin in naher Verwandtschaft mit Arginin steht und ein asymmetrisches C-Atom wegen seiner optischen Aktivität enthalten muß, so könnte man an das Konstitutionsschema:



Histidin?



Arginin

denken.

1) Hierzu BÉCHAMP, Journ. prakt. Chem., Bd. LXXII, p. 251; LOSSEN, Lieb. Ann., Bd. CCI, p. 369 (1880); F. HOFMEISTER, Arch. exper. Pharm., Bd. XXXVII (1896). Die Angaben von JOLLES, Zeitschr. phys. Chem., Bd. XXXII, p. 361; Bd. XXXIV, p. 28; Bd. XXXVIII, p. 396; Ber. chem. Ges., Bd. XXXIV, p. 1447 (1901); Journ. prakt. Chem., Bd. LXIII, p. 516 (1901), ferner die von LANZER, Biochem. Centralbl., 1903, Ref. No. 1187, daß sich fast der gesamte Eiweiß-N bei Permanganatoxydation als Harnstoff abspalten lasse, dürften durch die Arbeiten von FALTA, Ber. chem. Ges., Bd. XXXIV, p. 2674 (1901); ABDERHALDEN, Zeitschr. phys. Chem., Bd. XXXVII, p. 506 (1902); FR. N. SCHULZ, ibid., Bd. XXXIII, p. 363 (1901) als widerlegt betrachtet werden. HUGOUNENQ, Compt. rend., Tome CXXXII, p. 1240; Journ. pharm. chim. (6), Vol. XIII, p. 560 (1901) erhielt auch bei der Eiweißoxydation mittelst Ammonpersulfat Harnstoff. — 2) UDRANSZKY u. BAUMANN, Ber. chem. Ges., Bd. XXI, p. 2938; LADENBURG, Bd. XIX, p. 2585; GULEWITSCH, Zeitschr. phys. Chem., Bd. XX, p. 287 (1894). — 3) ELLINGER, Ber. chem. Ges., Bd. XXXI, p. 3183 (1898); Bd. XXXII, p. 3542. — 4) WERIGO, Pflüg. Arch., Bd. LI, p. 362 (1891). — 5) ETARD u. VILA, Compt. rend., Tome CXXXV, p. 698 (1902); Tome CXXXVI, p. 1285; POSTERNAK, ibid., Tome CXXXV, p. 865 wies nach, daß das „Musculamin“ dieser Autoren mit Pentamethyldiamin identisch ist. — 6) U. SUSUKI, Chem.-Zeitg., Bd. XXIII, p. 658 (1899). — 7) GULEWITSCH u. AMIRADZIBI, Ber. chem. Ges., Bd. XXXIII, p. 1902 (1900). — 8) S. FRÄNKEL, Sitz.-Ber. Wien. Akad., Bd. CXII (IIb), März 1903. — 9) H. PAULY, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XLII, p. 508 (1904). Vgl. auch F. WEIGERT, ibid., Bd. XXXIX, p. 213 (1903).

Wie Tyrosin, gibt auch Histidin eine dunkelrote Farbenreaktion in sodaalkalischer Lösung mit Diazobenzolsulfosäure, wodurch man Histidin bei Abwesenheit von Tyrosin sowohl im Hydratationsgemische als in den Eiweißstoffen selbst diagnostizieren kann (PAULY). MILLONsche Reaktion gibt Histidin nicht.

Histidin gibt die Biuretreaktion [HERZOG¹⁾], die also zum Teil auf Histidinreste des Eiweiß zurückgeführt werden könnte. Über die Trennung von Histidin, welches durch Silberhydrat, HgCl_2 , HgSO_4 gefällt wird, sind die zitierten Arbeiten von KOSSEL, FRÄNKEL und PAULY zu vergleichen. Zur Darstellung empfiehlt sich besonders das sehr histidinreiche Hämoglobin [Pferdeglobin, LAWROW²⁾]. Um die quantitative Analyse der Hexonbasen überhaupt hat sich KOSSEL grundlegende Verdienste erworben, und ihm mit seinen Schülern verdanken wir auch die meisten Angaben über die Ausbeute an Hexonbasen aus verschiedenen Eiweißstoffen.

Einige Angaben sind bereits in der oben mitgeteilten Tabelle enthalten, welchen ich noch eine Anzahl hier hinzufüge.

	Histidin in Proz. des angewendeten Eiweiß	Arginin	Lysin	
Salmin	0	84,3	0	KOSSEL u. KUTSCHER, l. c.
Clupein	0	82,2	0	
Thymushiston	1,21	14,36	7,7	
Leim	0	9,3	5—6	
Glutenfibrin	1,53	3,05	0	
Gliadin	1,2	2,75	0	HASLAM, Zeitschr. ph. Ch., 32, 54.
Deuteroalbumose	1,5	7,1	6,9	
Heteroalbumose	2,2	4,9	3,5	
Kiefern Samenproteid	0,62	10,9	0,25	E. SCHULZE und WINTERSTEIN, Zeitschrift ph. Ch., 33, 557.
Strandkiefern Samenproteid	0,78	11,3	0,79	
Kürbissamenproteid	0,77	7,6	1,6	
Conglutin	0,63	6,9	2,1	
Legumin	1,1	4,6	5,05	KOSSEL u. PATEN, l. c.
krist. Edestin	2,36	14,36	1,67	
Kasein ohne NaCl	2,53	4,70	1,92	HART, Zeitschrift ph. Ch., 33, 347.
mit NaCl	2,59	4,84	5,80	

Aus manchen Eiweißsubstanzen, vor allem aus den tierischen Protaminen erhält man mithin eine enorm hohe Menge Arginin, was KOSSEL wohl zu der Auffassung führte, den Diaminobasen den wichtigsten Anteil an Eiweißkonstitution zuzuschreiben und die Protamine als die einfachsten Proteide anzufassen. Von Pflanzenproteiden sind besonders aus den Reserveproteinen der Coniferensamen relativ sehr viel Hexonbasen zu erhalten³⁾.

Wie erwähnt, hat SKRAUP⁴⁾ in jüngster Zeit noch eine Anzahl weiterer Diaminosäuren bei der Kasein-Salzsäurehydrolyse aufgefunden, von denen zwei durch Phosphorwolframsäure fällbar sind. Es ist dies

1) HERZOG, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXVII, p. 248 (1902). — 2) LAWROW, Ber. chem. Ges., Bd. XXXIV, p. 101 (1901); Centr. f. Physiol., 1901, p. 635. — 3) Vgl. hierzu auch E. SCHULZE, Zeitschr. phys. Chem., Bd. XXIV, p. 276 (1897); Bd. XXVIII, p. 459 (1899); RONGGER, L. Vst., Bd. LI, p. 89 (1899); SZUKI, Bull. Agric. coll., Tome IV, p. 1 (1900). — 4) Z. SKRAUP, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVII, p. 1596 (1904); Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XLII, p. 274 (1904).

Diaminoglutarinsäure $C_5H_{12}N_2O_4$ und Diaminoadipinsäure $C_6H_{14}N_2O_4$. Außerdem berichteten E. FISCHER und ABDERHALDEN¹⁾ über eine weitere Diaminosäure aus der Hydrolyse des Kaseins von der Formel $C_{12}H_{26}N_2O_5$, welche vorläufig als Diamino-trioxy-dodecansäure bezeichnet wurde.

Nach HOFMEISTER²⁾ beruht auf der Gegenwart der Diaminogruppen im Eiweißmolekül höchstwahrscheinlich der positive Ausfall der sogen. Alkaloidreaktionen bei Eiweißstoffen. Vollständig erfolgen alle diese Fällungen erst bei saurer Reaktion, es werden aber diaminreiche Eiweißsubstanzen auch schon bei neutraler Reaktion gefällt. COHNHEIM und KRIEGER³⁾ nahmen an, daß die Säure erst eine gewisse Umlagerung bewirkt, wodurch die Eiweißstoffe zu fällbaren Basen werden; ich glaube jedoch nicht, daß damit eine befriedigende Auffassung aller hierher zählender Erscheinungen gegeben ist. Fällungsmittel für Eiweiß sind bekanntlich Phosphorwolframsäure und Phosphormolybdänsäure, Kaliumquecksilber und K-wismutjodid, Gerbsäure, Pikrinsäure, Ferrocyanwasserstoff, Trichloressigsäure. Auf die bereits von DRECHSEL erwähnten Beziehungen zwischen Diaminosäuren und Pyridinderivaten wird an anderer Stelle eingegangen werden.

D. Schwefelhaltige Hydratationsprodukte der Eiweißstoffe⁴⁾.

Schon SCHEELE wußte, daß Eiweißstoffe bei Behandlung mit Alkali reichlich Schwefelalkali abspalten. Die Basis zur Kenntnis vom Schwefelgehalte der Eiweißstoffe wurde später durch eine Reihe von Arbeiten aus dem LIEBIGschen Laboratorium gelegt, welche als nächste Aufgabe die Widerlegung der Proteintheorie MULDERs hatten. FLEITMANN⁵⁾ zeigte, daß MULDERs angeblich schwefelfreies „Protein“ tatsächlich noch Schwefel enthält, und es fiel diesem Forscher, wie in neuerer Zeit KRÜGER⁶⁾ auf, daß der Eiweißschwefel in ähnlicher Weise allmählich abgespalten wird, wie es beim Cystin der Fall ist. Die Vermutung, daß das von WOLLASTON zuerst aus Blasensteinen gewonnene Cystin⁷⁾ ein intermediäres Spaltungsprodukt der Eiweißkörper ist, prüfte SÜTER⁸⁾, nachdem KÜLZ⁹⁾ das Cystin bereits bei der pankreatischen Fibrinverdauung nachgewiesen hatte.

Infolge der Arbeit FLEITMANNs, welche gezeigt hatte, daß nicht der gesamte Eiweiß-S leicht abgespalten werden kann, unterschied man bis in die jüngste Zeit eine doppelte Bindungsart des Eiweiß-S. Anfangs sprach man von „oxydiertem“ und „unoxydiertem“ Schwefel, später, besonders durch KRÜGERs Darlegungen belehrt, daß im Eiweiß keine O-hältige S-Gruppe vorliegen könne, von „locker“ und „fest gebundenem“ Schwefel. Nach den neuesten Untersuchungen, insbesondere jenen MÖRNERs¹⁰⁾, kann man jedoch nicht mehr annehmen, daß alle Eiweißstoffe stets zwei Bindungsarten des Schwefels enthalten. Wenigstens

1) E. FISCHER u. ABDERHALDEN, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XLII, p. 540 (1904). — 2) HOFMEISTER, Leitfaden, p. 80 (1899). — 3) COHNHEIM u. KRIEGER, Zeitschr. Biolog., Bd. XL, p. 95 (1900). — 4) Vgl. hierzu die Monographie von FRIEDMANN, Ergebnisse d. Physiologie (I), (1902), Bd. I, p. 15; ferner E. ABDERHALDEN, Biochem. Centr., Bd. II, No. 8 (1904). — 5) FLEITMANN, Lieb. Ann., Bd. LXI; Bd. LXVI, p. 380 (1848). — 6) A. KRÜGER, Pflüg. Arch., Bd. XLIII, p. 244 (1888); BAUMANN u. GOLDMANN, Zeitschr. phys. Chem., Bd. XII, p. 257 (1888). — 7) Histor. über Cystin in Berzelius Jahresber., Bd. XIX, p. 706 (1840). — 8) F. SÜTER, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XX, p. 564 (1895). — 9) E. KÜLZ, Zeitschr. Biol., Bd. XXVII, p. 415 (1891); EMMERLING, Chem.-Zeitg., 1894, No. 80. — 10) MÖRNER, Zeitschr. phys. Chem., Bd. XXVIII, p. 595 (1899); Bd. XXXIV, p. 207. Über „lockeren“ und „festgebundenen“ S ferner FR. N. SCHULZ, Zeitschr. phys. Chem., Bd. XXV, p. 16 (1898).

ist für das Serumalbumin nachgewiesen, daß der Gesamtschwefel als Cystin, eventuell Thiomilchsäure vorliegen kann, während allerdings Edestin und Ovalbumin noch andere als cystinähnliche S-Gruppen enthalten dürften.

Nach den derzeitigen Feststellungen werden bei der Eiweißhydrolyse allgemein Cystin, welches als das Sulfid des Cystein anzusehen ist oder letzteres selbst, sowie α -Thiomilchsäure erhalten; in manchen Fällen treten Merkaptan- oder Äthylsulfidartige Produkte auf.

Das Cystin $C_6H_{12}N_2S_2O_4$ wurde sicher und reichlich als Eiweißhydratationsprodukt (aus Keratin, Ovalbumin, Edestin) zuerst von MÖRNER und von EMBDEN¹⁾ nachgewiesen. Aus Horn konnten etwa $4\frac{1}{2}$ Proz. Cystin, und zwar größtenteils linksdrehendes Cystin, erhalten werden. Zur Isolierung des Cystin benutzt man nach PATTEN²⁾ vorteilhaft seine Fällbarkeit mit $HgSO_4$. BAUMANN³⁾ wies nach, daß Cystin durch Reduktion in eine neue Base, das Cystein, übergeht, welche sich zum Cystin verhält wie ein Merkaptan zu seinem Disulfid. Dem Cystein selbst teilte BAUMANN⁴⁾ die Konstitution einer α -Thio- α -Aminopropionsäure: $CH_3-SH \cdot C \cdot NH_2-COOH$ zu. Daß diese Auffassung nicht vollkommen zutreffend sein kann, wurde von FRIEDMANN⁵⁾ durch mehrere Versuche bewiesen. Einmal gelang es, vom Cystein zu einem Chlorderivat einer Thiomilchsäure zu kommen, welche mit β -Thiomilchsäure $SH \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot COOH$ identisch war. Dann war es aber auch möglich, durch Oxydation mit Brom aus der dem Cystin entsprechenden Sulfosäure Taurin zu erhalten. FRIEDMANN kam auf Grund dieser Tatsachen zu dem Schlusse, daß das Cystein die β -Thio- α -Aminopropionsäure darstellen müsse. Cystin hätte nach FRIEDMANN dann folgende Konstitution:



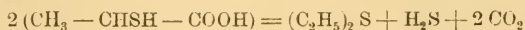
Diese Auffassung schien durch die Synthese des Cystein von ERLÉNMEYER⁶⁾ volle Bestätigung zu erfahren. FRIEDMANN⁷⁾ gelang es ferner, die von SUTER nur ein einziges Mal aufgefundene α -Thiomilchsäure $CH_3 \cdot CHSH \cdot COOH$ wenigstens bei der Hydrolyse von Keratin und Serumalbumin als regelmäßig vorkommendes Spaltungsprodukt festzustellen. Schafwolle lieferte außerdem Thioglykolsäure. Die Herkunft der α -Thiomilchsäure besitzt nun besonderes Interesse. Wenn Cystein wirklich, wie FRIEDMANN annahm, nur β -Thioalanin darstellt, so würde die α -Thiomilchsäure nicht von den Cystingruppen des Eiweiß herzu-leiten sein. In neuester Zeit hat nun MÖRNER⁸⁾ gezeigt, daß bei der

1) G. EMBDEN, Zeitschr. phys. Chem., Bd. XXXII, p. 94 (1901). — 2) A. J. PATTEN, *ibid.*, Bd. XXXIX, p. 352 (1903); vgl. auch ALI RIZA, Bull. soc. chim. (3), Tome XXIX, p. 249 (1903). Über Phosphor-Wo-Fällung von Cystin: WINTERSTEIN, Zeitschr. phys. Chem., Bd. XXXIV, p. 153 (1901). Chem. Eigenschaften von Cystin: MAUTHNER, Zeitschr. Biolog., Bd. XLII, p. 176 (1901). — 3) BAUMANN, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. VIII, p. 299 (1884); BRENZINGER, *ibid.*, Bd. XVI, p. 552 (1892). — 4) BAUMANN, Zeitschr. phys. Chem., Bd. XX, p. 583 (1895); KÜLZ Diss. Marburg (1871). — 5) E. FRIEDMANN, Hofmeist. Beitr., Bd. II, p. 433 (1902); Bd. III, p. 1 (1903). Auch NEUBERG, Ber. chem. Ges., Bd. XXXV, p. 3161 (1902). — 6) ERLÉNMEYER jun., Ber. chem. Ges., Bd. XXXVI, p. 2720 (1903). — 7) FRIEDMANN, Hofmeist. Beitr., Bd. III, p. 184 (1903). — 8) K. A. H. MÖRNER, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XLII, p. 349 (1904). Auch die Frage der Konstitution der Merkaptursäuren ist hier von Interesse: E. FRIEDMANN, Hofmeist. Beitr., Bd. IV, p. 486 (1904); BAUMANN u. PREUSSE, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. V, p. 309.

Zersetzung des Cysteins neben SH_2 , NH_3 , Alanin auch sicher α -Thiomilchsäure entsteht. Infolgedessen ist die Frage aufgerollt, ob es nicht zwei Cysteine gibt, oder ob eine Umlagerung der β -Thio- α -Aminopropionsäure zu α -Thiosäure möglich ist. Die bei der Eiweißhydrolyse gefundene α -Thiomilchsäure sieht MÖRNER¹⁾ als ein sekundär aus Cystin entstandenes Produkt an.

Über die nicht cystinartigen schwefelhaltigen Gruppen fehlen noch eingehende Untersuchungen. Möglicherweise wird sich noch die von SUTER vermutete, von FRIEDMANN direkt nachgewiesene Thioglykolsäure $\text{H}_2\text{C}\cdot\text{SH}\cdot\text{COOH}$ in weiterer Verbreitung nachweisen lassen. Wie schon BAUMANN hervorhob, könnte der von DRECHSEL²⁾ gemachte Befund von

Äthylsulfid $\text{S} \begin{cases} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{cases}$ bei der Eiweiß-Salzsäurehydrolyse mit einer Thiomilchsäuregruppe zusammenhängen, wenn sich die Spaltung nach dem Schema



vollzöge.

Mit der Thioglykolsäure könnte die Bildung von Methylmerkaptan in Beziehung stehen, welches neben SH_2 bei der Eiweißfäulnis entsteht³⁾. RÜBNER gibt auch Äthylmerkaptan als Eiweißfäulnisprodukt an. Methylmerkaptan wird nachgewiesen durch die von DENIGES⁴⁾ angegebene Reaktion: Grünfärbung mit H_2SO_4 und 1 Proz. Isatin.

Verfahren zur Bestimmung des Gesamtschwefels der Eiweißkörper wurden angegeben von LIEBIG⁵⁾, später von CARIUS, v. ASBOTH und DÜRING⁶⁾. Nach dem Vorgange des letztgenannten Forschers, sowie von OSBORNE⁷⁾ schließt man das Eiweiß am besten auf, indem man die Oxydation mit Natriumsuperoxyd vornimmt.

Der Schwefelgehalt der einzelnen Proteinstoffe ist recht verschieden; soweit bekannt, enthalten die pflanzlichen Eiweißsubstanzen stets unter 2 Proz. S, die tierischen Keratine können bis über 5 Proz. S aufweisen. Schwefelfrei scheinen die Protamine zu sein. Andere Angaben über schwefelfreie Proteine sind mit großer Reserve aufzunehmen⁸⁾. Noch die Albumosen sind ebenso S-reich, wie die nativen Eiweißstoffe, erst Peptone sind mit Sicherheit als schwefelfrei bekannt. OSBORNE gibt für Edestin 0,884 Proz. Gesamt-S an, für Excelsin 1,088 Proz., Legumin 0,385 Proz., Vignin 0,426 Proz., Amandin 0,429, Gly-

1) MÖRNER, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XLII, p. 365 (1904). Die von MÖRNER (ibid., p. 121) unter den Spaltungsprodukten von einigen Eiweißstoffen entdeckte Brenztraubensäure ließ sich zum Cystin bisher in keine unverkennbare Beziehung setzen. — 2) DRECHSEL, Centr. Physiol., Bd. X, p. 529 (1896). — 3) Lit. hierüber: SALKOWSKI, Ber. chem. Ges., Bd. XII, p. 648 (1879); BAUMANN, l. c., 1895; RÜBNER, Arch. Hyg., Bd. XIX, p. 136 (1893); MÖRNER, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXII, p. 514 (1897); NENCKI u. SIEBER, Mon. Chem., Bd. X, p. 526 (1889). — 4) DENIGES, Compt. rend., Tome CVIII, p. 350 (1889). — 5) Vgl. RÜLING, Lieb. Ann., Bd. LVIII, p. 301 (1846). Dazu MOHR, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XX, p. 556 (1895); HAMMARSTEN, ibid., Bd. IX, p. 273 (1885). — 6) DÜRING, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXII, p. 281 (1896); ASBOTH, Chem.-Ztg., 1895, p. 2040. — 7) OSBORNE, Zt. analyt. Chem., Bd. XLI, p. 25 (1902); Journ. Amer. chem. Soc., Vol. XXIV, p. 140. Zur S-Bestimmung in Eiweiß auch KRUMMACHER, Zeitschr. Biol., Bd. XLV, p. 310 (1903). — 8) Vgl. PETIT, Compt. rend., Tome CXVI, p. 995 (S-freies Malznuklein); NENCKI, Ber. chem. Ges., Bd. XVII, p. 2605 (1885); Journ. prakt. Chem., Bd. XX, p. 443 (1879), S-freies Bakterienprotein. S-freie Albumosen: SCHRÖTTER, Mon. Chem., Bd. XIV, p. 612 (1893); Bd. XVI, p. 609 (1895).

cinin 0,71, Gliadin 1,027, Hordein 0,847, Zein 0,6, Hunde-Oxyhämoglobin 0,5618, Ovalbumin 1,616, Ovovitellin 1,028, Kuhmilchkasein 0,8 Proz.

E. Kohlenhydrate als hydrolytische Produkte aus Eiweiß¹⁾.

Bis in die neueste Zeit war die Frage, ob im Eiweißmolekül in der Hydrolyse abspaltbare Kohlenhydratreste vorhanden sind, eigentlich eine offene. Es hatten zwar bereits Befunde von SCHÜTZENBERGER die Existenz eines amidartigen Derivates von Kohlenhydraten unter den Eiweißspaltungsprodukten wahrscheinlich gemacht, ferner hatte UD-RANSZKY²⁾ nahegelegt, die bei den meisten Eiweißstoffen eintretende rotviolette Färbung mit α -Naphthol + konz. H_2SO_4 als eine auf Kohlenhydratgruppen zu beziehende „Furfurolreaktion“ aufzufassen [man benutzt jetzt auch diese nach MOLISCH benannte Reaktion zum Nachweise von Kohlenhydratgruppen im Eiweiß³⁾]; endlich hatte DRECHSEL⁴⁾ auf das Reduktionsvermögen von Eiweißstoffen aufmerksam gemacht, jedoch nicht ohne zu betonen, daß die alkalische Cu-Lösung auch noch von anderen Produkten reduziert werden könnte.

1895 gelang es PAVY⁵⁾, einwandfrei nachzuweisen, daß die HCl-Hydrolyse von Ovalbumin ein Kohlenhydrat ergibt. Er sowohl, wie KRAWKOW⁶⁾, welcher das Erbsenlegumin mit positivem Erfolge prüfte, und auch BLUMENTHAL⁷⁾ nahm an, daß es sich um N-freie Spaltungsprodukte handle. SEEMANN⁸⁾ konnte hingegen aus reinem Ovalbumin Glukosamin gewinnen und wenig später isolierte FRÄNKEL⁹⁾ aus der Barythydrolyse von Ovalbumin eine kristallinische N-haltige Base, das Albumin, welches nach seiner Zusammensetzung $2 (\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4\text{NH}_2) + \text{H}_2\text{O}$ ein Dihexosamin sein dürfte. Seither ist durch EICHHOLZ, HOFMEISTER, KURAJEFF, LANGSTEIN¹⁰⁾ die Existenz des d-Glukosamin unter den Eiweißspaltungsprodukten außer Zweifel gestellt worden, und NEUBERG¹¹⁾ konnte die völlige Identität mit dem Chitosamin (= d-Glukosamin) beweisen. Durch die eingehenden Studien von LANGSTEIN¹²⁾ ist jedoch bereits auch für mehrere Eiweißstoffe gezeigt worden, daß bei der Hydrolyse mit 5 Proz. BrH-d-Glukosamin nicht die einzige abspaltbare „Kohlenhydratgruppe“ ist; im Serumalbumin sollen mindestens drei Kohlenhydratgruppen zu unterscheiden sein, deren Kenntnis jedoch noch nicht weit gediehen ist; außer Glukosamin liegt noch eine Kohlenhydratsäure vor.

1) Vgl. hierzu besonders L. LANGSTEIN, *Ergebn. d. Physiol.*, 1. Jahrg. (1902), Bd. I, p. 91. — 2) UD-RANSZKY, *Zeitschr. physiol. Chem.*, Bd. XII, p. 389 (1888). — 3) Vgl. jedoch die Einwände von OSBORNE u. HARRIS, *Journ. Amer. Chem. Soc.*, Vol. XXV, p. 474 (1903); ferner *Zeitschr. analyt. Chem.*, Bd. XLIII, p. 299 (1903). — 4) DRECHSEL, *Zeitschr. physiol. Chem.*, Bd. XXI, p. 68 (1895). — 5) PAVY, *Chem. Centr.*, 1895, Bd. II, p. 685. — 6) KRAWKOW, *Pflüg. Arch.*, Bd. LXV, p. 281 (1896). — 7) BLUMENTHAL, *Compt. rend.*, Tome CXXVIII, p. 117 (1899); *Ber. chem. Ges.*, Bd. XXXII, p. 274 (1899). — 8) SEEMANN, *Diss. Marburg*, 1898; MÜLLER u. SEEMANN, *Deutsche med. Woch.*, Bd. XXV, p. 209 (1899). — 9) S. FRÄNKEL, *Mon. Chem.*, Bd. XIX, p. 747 (1898). — 10) EICHHOLZ, *Journ. of Physiol.*, Vol. XXIII, p. 163 (1898); HOFMEISTER, *Zeitschr. physiol. Chem.*, Bd. XXIV, p. 159 (1897); KURAJEFF, *ibid.*, Bd. XXVI, p. 483 (1898); L. LANGSTEIN, Bd. XXXI, p. 49 (1901); Bd. XLII, p. 171 (1904); *Monatshefte Chem.*, Bd. XXV, p. 453 (1903); E. ABDERHALDEN, BERGELL u. TH. DÖRPINGHAUS, *Zeitschr. physiol. Chem.*, Bd. XLI, p. 530 (1904). — 11) NEUBERG, *Ber. chem. Ges.*, Bd. XXXIV, p. 3963 (1901). Abscheidung von Glukosamin mit Phenylisocyanat: STEUDEL, *Zeitschr. physiol. Chem.*, Bd. XXXIV, p. 353 (1901). — 12) LANGSTEIN, *Münch. med. Wochenschr.*, 1902, p. 1876; *Mon. Chem.*, Bd. XXIV, p. 455 (1903); *Ber. chem. Ges.*, Bd. XXXV, p. 177 (1902). Über die Bindung der Kohlenhydratgruppen im Eiweißmolekül: C. NEUBERG u. R. MÜLCHNER, *Berlin. klin. Wochenschrift*, 1904, No. 41.

Im Serumglobulin soll die Glukosamin liefernde Gruppe fehlen, wohl aber eine linksdrehende Aldose sowie eine Kohlenhydratsäure abspaltbar sein.

Über die Ausbeute an Kohlenhydrat aus einzelnen Eiweißstoffen liegen erst spärliche Daten vor. LANGSTEIN erhielt aus dem Englobulin des Eiklars etwa $8\frac{1}{2}$ Proz. Glucosamin. Kasein liefert kein Glucosamin. Wichtig ist der noch im weiteren zu würdigende Befund von PICK¹⁾, daß weder Hetero- noch Protalbumosen Kohlenhydratgruppen enthalten, und daß es andererseits sehr kohlenhydratreiche Albumosen gibt.

Auf die Rolle von Kohlenhydraten beim Aufbau der Glykoproteide und Nukleoproteide wird noch anderwärts zurückzukommen sein.

F. Anderweitige Eiweißabbauprodukte und Derivate.

Auch jene Prozesse, welche nicht den reinen Hydrolysen zuzurechnen sind, haben vielfach interessante und wichtige Abbauprodukte und Eiweißderivate geliefert, derer noch hier gedacht sein soll.

Mit Brom unter Druck haben HLASIWETZ und HABERMANN²⁾ neben Oxydationsprodukten, wie CO₂, Oxalsäure ebenfalls hauptsächlich Aminosäuren erhalten. Die Einwirkung von Permanganaten auf Eiweiß ist seit älteren Zeiten öfters untersucht worden. Man fand unter den Oxydationsprodukten Harnstoff [BÉCHAMP³⁾], Guanidin (LOSSEN). MALY⁴⁾ wollte in seiner „Oxyprotosulfonsäure“ aus Eiweiß eine einheitliche noch dem Eiweiß sehr nahestehende Substanz erhalten haben. Doch ist MALYS Präparat nach BERNERT⁵⁾ sicher als Gemenge aufzufassen, und es ist nach BERNERT der Verlauf der KMnO₄-Einwirkung auf Eiweiß von sonstigen oxydativen Spaltungen in alkalischer Lösung nicht verschieden, indem zuerst Albumosen und Peptone entstehen. Zuletzt treten hier, wie bei der oxydativen Spaltung von Eiweiß mit Chromsäuregemisch⁶⁾, Fettsäuren von Ameisensäure bis zur Kapronsäure auf. Bei der Oxydation von Leim mit alkalischer Calciumpermanganatlösung fanden KUTSCHER, ZICKGRAF, SCHENCK und SEEMANN⁷⁾ Guanidin (aus dem Arginin stammend), Oxaluramid und oxaminsaures Ammon, welches den Glykokollgruppen entstammt und dessen Nachweis zur Feststellung von Glykokollgruppen in Eiweißstoffen dienen kann.

Einwirkung alkoholischer Natronlauge auf Eiweiß bietet nach PAAL und SCHILLING⁸⁾ keine besonderen Abweichungen. Einwirkung von Kalilauge auf Eiweiß bei niederer Temperatur studierte DANILEWSKY⁹⁾.

Reine Oxydationsprodukte aus Eiweiß lassen sich, wie FR. N. SCHULZ und COUVREUR¹⁰⁾ zeigten, durch Oxydation mit Wasserstoffsuper-

1) E. P. PICK, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXIV, p. 246 (1897); Bd. XXVIII, p. 219 (1899). — 2) HLASIWETZ u. HABERMANN, Lieb. Ann., Bd. CLIX, p. 304 (1871). — 3) BÉCHAMP, Ber. chem. Ges., Bd. III, p. 431 (1870). — 4) R. MALY, Wien. Akad., Bd. XCI (II), p. 157 (1885); Mon. Chem., Bd. VI, p. 107 (1885); Bd. VIII, p. 255 (1888); Wien. Akad., Bd. XCIII (II), p. 7 (1889); BRÜCKE, ibid., Bd. LXXXIII (1881); ferner auch BONDZYNSKI u. ZOJA, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XIX, p. 225 (1894). — 5) BERNERT, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXVI, p. 272 (1898). O. v. FÜRTH, Internationaler Physiolog. Kongreß, Brüssel 1904. — 6) Vgl. GUCKELBERGER, Lieb. Ann., Bd. LXIV, p. 38 (1848). — 7) KUTSCHER u. ZICKGRAF, Sitz.-Ber. Berliner Akad., 28. Mai 1903; ZICKGRAF, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XLI, p. 259 (1904); FR. KUTSCHER u. M. SCHENCK, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVII, p. 2028 (1904); J. SEEMANN, Centr. Physiol., Bd. XVIII, p. 285 (1904). Hefenukleinsäure: KUTSCHER u. SEEMANN, ibid., Bd. XVII, p. 715 (1904). — 8) PAAL u. SCHILLING, Chem.-Zeitg., Bd. XIX, p. 1487 (1895). — 9) DANILEWSKY, Ber. chem. Ges., Bd. XI, p. 1257 (1878). — 10) FR. N. SCHULZ u. COUVREUR, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXIX, p. 86 (1899); Münchn. med. Wochenschr., 1900, p. 1521. Dort auch die frühere einschlägige Literatur.

oxyd gewinnen. Dieses „Oxyprotein“ hat sauren Charakter, enthält um 2,6 Proz. O mehr als das natürliche Eiweiß und gibt alle Gruppenreaktionen des Eiweiß. Bei der Oxydation von Eiweißstoffen mit H_2O_2 und $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ entsteht Aceton [BLUMENTHAL und NEUBERG, ORGLER¹⁾]. Blausäure fand PLIMMER²⁾ als Oxydationsprodukt verschiedener Eiweißsubstanzen, wenn letztere mit einem Gemisch aus gleichen Teilen Wasser, konzentrierter HNO_3 und konzentrierter H_2SO_4 , oder mit Chromsäuremischung behandelt wurden. Da aus den verschiedenen Aminosäuren nur sehr geringe Mengen CNH durch die gleiche Behandlung gewonnen werden konnten, so ist die Quelle der Blausäurebildung noch näher festzustellen. Kasein lieferte im Mittel 0,74 Proz., Fibrin 0,56 Proz., Wittepepton 0,53 Proz., Ovalbumin 0,6 Proz., Gelatine 0,2 Proz.

Ein Nitroeiweiß herzustellen gelang v. FÜRTH³⁾, nachdem LOEW⁴⁾ nur weitergehenden Eiweißabbau bei Salpetersäureeinwirkung erreicht hatte. Das FÜRTHsche „Nitrokasein“ gab keine MILLONsche Reaktion, enthielt aber noch die Indol liefernde Gruppe (Skatolaminoessigsäure).

Über ein Benzoyleiweiß aus Wittepepton (Albumosen) berichtete SCHRÖTTER⁵⁾, während Einführung von Phenylgruppen in Eiweiß SHIMADA⁶⁾ gelungen ist. Die Einwirkung der Halogenelemente auf Eiweißstoffe ist von zahlreichen Seiten in Angriff genommen worden und gehört zu den wichtigsten methodischen Hilfsmitteln der Eiweißchemie. Chlor und Brom wirken schon in der Kälte auf Eiweiß ein, Jod bei Temperaturen von 40°. Übereinstimmend hat sich insbesondere eine Wirkung auf die Tyrosinreste des Eiweiß (Halogensubstitution) ergeben.

Nachdem bereits MULDER⁷⁾ die Einwirkung von Chlor auf Eiweiß studiert hatte, haben in neuerer Zeit HABERMANN und EHRENFELD, sowie PANZER⁸⁾ die Chlorierung des Kaseins und die Abbauprodukte des Chlorkasein näher untersucht. Chlorkasein gibt keine IHL-MOLISCHsche, keine MILLONsche Reaktion und keine Probe nach ADAMKIEWICZ. Tyrosin fehlt unter seinen Hydratationsprodukten.

Ähnlich verhält sich das bromierte Eiweiß, welches O. LOEW⁹⁾ dargestellt hat und über dessen Eigenschaften HOPKINS und PINKUS¹⁰⁾ berichteten. Nach VAUBEL¹¹⁾ vermögen ungespaltene Eiweißstoffe im Maximum 6—7 Proz. Jod, 4—5 Proz. Brom, 2—3 Proz. Chlor und 1 Proz. Fluor aufzunehmen. Bromjod fällt nach MOUNEYRAT¹²⁾ alle Eiweißstoffe, inklusive Peptone als Bromjodverbindungen, nicht aber die Monamino-säuren.

Am besten studiert und am interessantesten sind die jodierten Eiweißkörper. Man kennt auch natürliche jodhaltige Eiweißsubstanzen,

1) BLUMENTHAL u. NEUBERG, Deutsche med. Wochenschr., 1901, Bd. XXVII, p. 6; A. ORGLER, Hofmeisters Beitr., Bd. I, p. 583 (1902). — 2) R. H. A. PLIMMER, Journ. of Physiol., Vol. XXXI, p. 65 (1904). — 3) O. v. FÜRTH, Einwirkung v. HNO_3 auf Eiweißstoffe, Straßburg, Habil.-Schr., 1899. — 4) O. LOEW, Journ. prakt. Chem., Bd. III, p. 180 (1871); Bd. V, p. 433 (1872). — 5) SCHRÖTTER, Ber. chem. Ges., Bd. XXII, p. 1950 (1889). — 6) M. SHIMADA, Chem. Centr., 1897, Bd. I, p. 929. — 7) MULDER, Journ. prakt. Chem., Bd. XX, p. 340 (1840). — 8) HABERMANN u. EHRENFELD, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXII, p. 467 (1901); EHRENFELD, Bd. XXXIV, p. 566 (1902); PANZER, Bd. XXXIII, p. 131 595 (1901); Bd. XXXIV, p. 66 (1902). Ferner W. VAUBEL, Chem.-Ztg., Bd. XXIII, p. 82 (1899); F. BLUM u. VAUBEL, Journ. prakt. Chem., Bd. LVI, p. 393; Bd. LVII, p. 365 (1898); HOPKINS, Ber. chem. Ges., Bd. XXX (II), p. 1860 (1897). — 9) O. LOEW, Journ. prakt. Chem., Bd. XXXI, p. 138 (1885); Chem.-Ztg., Bd. XXI, p. 264 (1897). — 10) HOPKINS u. PINKUS, Ber. chem. Ges., Bd. XXXI, p. 1311 (1898). — 11) VAUBEL, l. c. u. Zeitschr. analyt. Chem., Bd. XL, p. 470 (1901). — 12) MOUNEYRAT, Compt. rend., Tome CXXXVI, p. 1470 (1903).

vor allem das von BAUMANN¹⁾ entdeckte Thyreoglobulin der Schilddrüse, das Jodospongion [HUNDESHAGEN, HARNACK²⁾] aus dem Badeschwamm, und das Korallenkeratin Gorgonin [DRECHSEL, HENZE³⁾]; es könnte sein, daß in Meeresalgen ebenfalls Jodeiweißverbindungen vorkommen⁴⁾.

Künstliches Jodeiweiß wurde von LIERRECHT, HOPKINS, BLUM und VAUBEL näher studiert und besonders durch HOFMEISTER und KURAJEFF⁵⁾ in seinen wesentlichen Eigenschaften gekennzeichnet. Wie durch Chlor, so wird auch durch Jod das Eiweißmolekül nicht intakt gelassen, doch auch nicht tiefgreifend verändert. Jodeiweiß gibt nicht mehr die Schwärzung von alkalischer Bleilösung, sowie nicht mehr die Reaktionen von MILLON und ADAMKIEWICZ. Es treten nach HOFMEISTER zwei Atome J auf 1 Atom Schwefel in das Eiweiß ein. Die Bindung des J dürfte nach OSWALD weder ausschließlich durch den Tyrosinkomplex, noch ausschließlich an den Indol liefernden Komplex erfolgen, sondern auch durch die Phenylalaninreste. Vielleicht sind aber doch nur aromatische Gruppen an der Jodbindung beteiligt.

§ 5.

Die eiweißartigen Spaltungsprodukte der Proteinstoffen: Albumosen und Peptone. Polypeptide oder komplexe Aminosäuren. Ansichten über die Konstitution der Eiweißstoffe.

Für das Studium der beim stufenweisen Abbau der Eiweißsubstanzen als intermediäre Produkte entstehenden Stoffe ist die Hydrolyse der Proteinstoffe durch verdünnte Mineralsäuren wenig geeignet, weil sich größtenteils der Zerfall in die Endprodukte relativ sehr bald einstellt. Hier bietet vielmehr die Anwendung der fermentativen Hydrolyse erhebliche Vorteile, weil manche Enzyme die Eiweißstoffe erst nach sehr langer Zeit bis zu Aminosäuren aufspalten, aber sehr bald große Mengen von eiweißartigen Zwischenprodukten liefern, neben welchen jedoch auch, wie Forschungen der neuesten Zeit ergeben haben, wahrscheinlich zusammengesetzte Aminosäuren auftreten, die als Vorstufe des Zerfalls zu den Endprodukten zu betrachten sind. Unsere Kenntnisse von dem Fortgange der enzymatischen Eiweißhydrolyse sind noch sehr gering, und gerade gegenwärtig ist dieses Kapitel der Eiweißchemie in so lebhafter Umwälzung begriffen, daß es sehr schwierig ist ein Bild jener Tatsachen, welche auf längere Zeit hinaus als gesichert zu betrachten sind, zu entwerfen. Gänzlich lückenhaft ist schließlich das, was bezüglich der Konstitution der Eiweißsubstanzen bekannt ist; erst in jüngster Zeit sind die ersten Ansätze zu einer rationellen Erforschung derselben geschaffen worden.

1) BAUMANN, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXI, p. 319, 481 (1896); Bd. XXII, p. 1 (1896); OSWALD, Bd. XXVII, p. 14 (1899); Bd. XXXII, p. 121 (1901); Hofmeisters Beitr., Bd. II, p. 545 (1902). — 2) HARNACK, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXIV, p. 412 (1898); HUNDESHAGEN, Zeitschr. angew. Chem., 1895, p. 473. — 3) DRECHSEL, Zeitschr. Biolog., Bd. XXXIII, p. 90 (1896); HENZE, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXVIII, p. 60 (1903). — 4) Vgl. hierzu einige Angaben von ESCHLE, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXIII, p. 30 (1897). — 5) F. HOFMEISTER, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXIV, p. 159 (1897); KURAJEFF, Bd. XXVI, p. 462 (1899), ferner SCHMIDT, Bd. XXXIV, p. 55 (1901); Bd. XXXV, p. 386 (1902); Bd. XXXVI, p. 343 (1902); Bd. XXXVII, p. 350 (1903); OSWALD, Hofmeisters Beitr., Bd. III, p. 391, 514 (1903).

Aus dem Gesagten folgt, daß das Studium des stufenweisen Eiweißabbaues¹⁾ größtenteils mit dem Studium der „Verdauung“ der natürlichen Proteine durch die fermenthaltigen Sekrete des Tierkörpers, unter denen der Magensaft und das Sekret der Pankreasdrüse den vornehmsten Rang einnimmt, sowie durch proteolytisch wirkende pflanzliche Enzyme (Bakterienenzyme, Papayaenzym, Nepenthesenzym) sich deckt. Bald nach der Auffindung des proteolytisch wirksamen Agens im Magensaft begann man sich der Untersuchung der durch die Pepsineinwirkung auf Eiweiß entstehenden Stoffe zuzuwenden. Die Gesamtheit der hierbei auftretenden Produkte, welche wohl noch Eiweißreaktionen zeigen, aber bereits deutliche Verschiedenheiten vom natürlichen Eiweiß aufweisen, nannte LEHMANN²⁾ 1853 „Peptone“. In späterer Zeit setzte W. KÜHNE mit seinen Mitarbeitern große Arbeit und Sorgfalt in die Bearbeitung dieser Produkte, und suchte durch möglichst sichere Methoden zwei Gruppen unter den Verdauungsprodukten zu trennen: die nicht koagulablen, aussalzbaren, noch geringes Diffusionsvermögen zeigenden Albumosen und die hiervon durch den Mangel an Aussalzbarekeit [selbst durch $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$] und die ziemlich große Diffusionsfähigkeit unterschiedenen, noch in starkem Alkohol löslichen Peptone im engeren Sinne. Letztere sollten durch Pankreasenzym sowohl als durch Säuren direkt in Aminosäuren aufgespalten werden. Durch die gegenwärtig noch von ihrem Abschlusse weit entfernten Untersuchungen von F. HOFMEISTER und seiner Schule über die Albumosen, und die Forschungen von E. FISCHER über komplexe Aminosäuren haben KÜHNES Auffassungen eine so große Erweiterung und Modifikation erfahren, daß sie kaum mehr als erste Grundlagen unserer derzeitigen Kenntnisse dienen können, und in extenso hier nicht mehr referiert zu werden brauchen. Auch ist das Bild, welches wir uns von dem Totalverlauf des hydrolytischen Eiweißzerfalls machen müssen, gewiß weit entfernt von der früher gelehrtten Meinung, daß das Eiweißmolekül successive erst Albumosen, sodann durch Zerfall der letzteren Peptone, und schließlich durch den Peptonzerfall Aminosäuren liefert. Vielmehr werden wir gemäß den Erfahrungen HOFMEISTERS anzunehmen haben, daß schon vom ersten Beginne der Hydrolyse an relativ einfache, keine Biuretreaktion mehr zeigende Produkte auftreten, welche weder Albumosen noch Peptone mehr sind, daß ferner unter den Albumosen verschieden komplizierte und verschieden aufgebaute Produkte während des ganzen Spaltungsverlaufes auftreten. Der Begriff der Peptone endlich ist heute kaum bestimmbar und birgt sicher eine ganze Kette von verschieden konstituierten Zwischenstufen zwischen Eiweiß und Aminosäuren. Der Block des Eiweißmoleküls zerfällt demnach nicht, einem Teilungsgesetze gehorchend, succedan in immer kleinere Stücke, sondern liefert von Anfang an Trümmer der verschiedensten Größe und Beschaffenheit.

Bei der Verdauung von gelöstem Eiweiß mit Pepsinsalzsäure kann man sich leicht davon überzeugen, daß im ersten Beginne der Einwirkung des Enzyms nach Neutralisation der Säure ein Niederschlag entsteht. Säuren allein zeigen bei ihrer Einwirkung auf Eiweiß denselben Erfolg. MEISSNER³⁾ bezeichnete diese Substanz als „Parapepton“.

1) Vgl. hierzu besonders die Darstellung aus der Feder HOFMEISTERS in *Ergebnisse d. Physiologie*, 1. Jahrg. (1902), Bd. I, p. 778. — 2) LEHMANN, *Lehrb. d. physiol. Chem.*, 2. Aufl. (1853). Bd. I, p. 318. — 3) G. MEISSNER, *Zeitschr. ration. Mediz.*, 1859; BRÜCKE, *Wien. Akad.*, Bd. XXXVII, p. 131 (1859).

Sie ist identisch mit dem aus Muskeleiweiß durch Säureeinwirkung sehr leicht entstehenden Syntonin. Man faßt diese Substanzen allgemein als Produkte der Säureeinwirkung auf Eiweiß: Acidalbumine¹⁾ zusammen. Der Begriff der Acidalbumine ist heute durchaus noch kein geklärt. Man hat es in ihnen teilweise ganz gewiß mit hydrolytischen Abbauprodukten der natürlichen Eiweißsubstanzen zu tun. Alkalien wirken auf Eiweiß noch viel rascher ein. Ihre Einwirkungsprodukte wurden als Alkalialbuminate bezeichnet. Viele Eiweißstoffe gehen schon bei gewöhnlicher Temperatur durch verdünnte Alkalien in Alkalialbuminate über, und teilweise zeigt die Ammoniakentwicklung bereits das Einhergehen von Spaltungsprozessen eingreifender Art an. Während die Einwirkungsprodukte der Säuren auf Eiweißstoffe unlösliche Stoffe sind (die bekannte empfindliche Niederschlagsprobe von Eiweiß mit Salpetersäure bietet ein Beispiel), sind die Ätzalkalialbuminate in Wasser leicht lösliche Produkte; weniger löslich sind die Erdalkalialbuminate. Die Niederschläge der Eiweißstoffe mit Schwermetallsalzen einfach als Eiweißsalze zu bezeichnen, ist gewiß nicht angängig, wie schon oben hervorgehoben wurde. Hier ist die Natur der Niederschläge als Aussalzung, salzartige Verbindung oder Spaltungsprodukt größtenteils noch unklar. Höher konzentrierte Ätzalkalien bilden mit Eiweißlösungen steife Gallerten²⁾.

Verschiedene Beobachtungen deuten darauf hin, daß das Molekulargewicht der „Acidalbumine“ und Albuminate ein kleineres ist als das des genuinen Eiweiß. Dafür sprechen die von HARNACK³⁾ für sein „aschefreies Albumin“, welches als Acidalbumin anzusehen ist, ermittelten Zahlen, auch ist der Verbrennungswert von Acidalbumin bereits etwas geringer⁴⁾. Daß neben Acidalbumin durch die hydrolytisch wirkenden Agentien bereits Albumosen und einfacher gebaute Produkte abgespalten werden, dürfte durch manche Beobachtungen aus dem HOFMEISTERSchen Laboratorium als festgestellt betrachtet werden können; doch ist über diese Produkte noch nichts Sicheres bekannt, wie überhaupt die Kenntnis über den Beginn der Eiweißhydrolyse noch recht gering ist. Nach den Erfahrungen von ZUNZ⁵⁾ ist die Bildung von Acidalbumin gewiß kein notwendiger intermediärer Prozeß für die Abspaltung von Albumosen. Auch findet sich als Acidalbumin stets nur ein relativ kleiner Teil des Gesamtstickstoffes vor, stets unter 10 Proz., während die zu Beginn der Verdauung auftretende Albumosenmenge bereits eine sehr bedeutende ist.

Erwähnt sei, daß OSBORNE⁶⁾ als „Edestan“ ein in Salzlösungen unlösliches Derivat des Edestins beschrieben hat, welches durch sehr geringe Einwirkung von Wasserstoffionen aus Edestin hervorgeht, und das er für das erste Produkt jener Hydrolyse hält, die zur Acidalbuminbildung führt. Ob im Sinne der Ausführungen OSBORNES dieses und

1) Benennung v. PANUM, Ann. chim. phys. (3), Vol. XXXVII, p. 237 (1853). — 2) Vgl. MICHAÏLOW, Ber. chem. Ges., Bd. XIX, ref. p. 555; Chem. C., 1888, Bd. II, p. 1621. — 3) HARNACK, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. V, p. 198; Ber. chem. Ges., Bd. XXII, p. 3046 (1889); Bd. XXIII, p. 3745; Bd. XXV, p. 204 (1892); BÜLOW, Pflüg. Arch., Bd. LVIII, p. 207 (1894); WERIGO, ibid., Bd. XLVIII, p. 127 (1891). — 4) STOHMANN u. LANGBEIN, Journ. prakt. Chem., Bd. XLIV, p. 336 (1891). Über Albuminat vgl. SCHMIEDEBERG, Arch. exp. Path., Bd. XXXIX, p. 1 (1897). — 5) ZUNZ, Hofmeisters Beitr., Bd. II, p. 435 (1902); Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXVIII, p. 132 (1899). — 6) OSBORNE, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXIII, p. 225 (1901).

analoge Proteinderivate, die OSBORNE als „Proteane“ bezeichnet, wirklich mit der Erscheinung des Unlöslichwerdens von Globulinen bei lange dauernder Berührung mit Wasser [WEYL, STARKE¹⁾] in naher Beziehung steht, halte ich nicht für völlig sicher.

Als Albumosen definierten KÜHNE und CHITTENDEN²⁾ den ganzen Komplex von Verdauungsprodukten, welche mit Salzlösungen, mindestens noch mit Ammonsulfat aussalzbar sind, und sich vom genuinen Eiweiß durch Mangel an Koagulationsfähigkeit unterscheiden. KÜHNES Mitarbeiter CHITTENDEN schlug vor, die aus den differenten Proteinen hervorgehenden Albumosen entsprechend dem Namen des Eiweißstoffes als Globulosen, Vitellosen etc. zu bezeichnen und als allgemeine Benennung die Gruppenbezeichnung „Proteosen“ zu gebrauchen. KÜHNE war der Ansicht, daß die Albumosen erst über das Zwischenstadium des Acidalbumins aus Eiweiß entstehen. Nach den Studien von F. GOLDSCHMIDT³⁾, MAAS⁴⁾ und besonders ZUNZ⁵⁾ ist es jedoch nicht mehr möglich an dieser Vorstellung festzuhalten, und man muß annehmen, daß gleichzeitig oder selbst vor dem Auftreten von Acidalbumin reichlich Albumosen abgespalten werden.

Die von KÜHNE, CHITTENDEN und NEUMEISTER⁶⁾ begründete und bis vor kurzer Zeit herrschende Ansicht war die, daß sich unter den Albumosen zwei Produkte unterscheiden lassen, welche stufenweise entstehenden Abbauprodukten entsprechen. Die eine durch Kochsalz und $MgSO_4$ fällbare Fraktion wurde als „primäre Albumosen“ bezeichnet. KÜHNE gelang es, dieselbe zu trennen: 1. in die durch festes Kochsalz im Überschuß fällbare, doch erst bei Essigsäurezusatz vollständig abzuscheidende, in kaltem und heißem Wasser lösliche Protalbumose; 2. in die in kaltem und heißem Wasser unlösliche, in verdünntem und konzentriertem Salzwasser lösliche und daraus durch Ausdialysieren fällbare Heteroalbumose. Beide Albumosen sollten im weiteren Verlaufe der Verdauung die durch $NaCl$ nicht fällbaren, jedoch durch Sättigung mit Ammonsulfat aussalzbaren Deuteroalbumosen liefern, deren weitere Sonderung jedoch nicht mehr möglich war. Als „Dysalbumose“ bezeichnete KÜHNE eine in Neutralsalzen unlösliche Modifikation, welche aus Heteroalbumose beim Trocknen oder bei längerem Kontakt mit Wasser entsteht.

Es ist jedoch als erwiesen anzunehmen, daß auch auf dem Gebiete der Albumosen eine derartige stufenweise Entstehung, wie sie KÜHNE und NEUMEISTER schilderten, dem wahren Sachverhalte nicht entspricht. Darüber haben die Arbeiten von E. P. PICK⁷⁾ und ZUNZ⁸⁾ aus dem Laboratorium HOFMEISTERS Aufklärungen gebracht. Diesen Forschern verdanken wir aber auch die erste Kenntnis von der verschiedenen Zusammensetzung und Konstitution der Albumosen, sowie den Nachweis, daß die Zahl der als Albumosen zu bezeichnenden

1) WEYL, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. I, p. 72 (1877) „Albuminat“. STARKE, Zeitschr. Biol., Bd. XXII, p. 425. — 2) KÜHNE u. CHITTENDEN, Zeitschr. Biol., Bd. XX, p. 11 (1884). — 3) F. GOLDSCHMIDT, Dissert. Straßburg, 1898. — 4) O. MAAS, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXX, p. 61 (1900). — 5) S. Ann. 5, p. 39. — 6) Vgl. NEUMEISTER, Lehrb. d. physiol. Chem., 2. Aufl., p. 230. — 7) E. P. PICK, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXIV, p. 246 (1897); Bd. XXVIII, p. 219 (1899); Hofmeisters Beitr., Bd. II, p. 481 (1902). Mit Albumosentrennung haben sich in neuester Zeit auch befaßt: SCHRÖTTER, Mon. Chem., Bd. XVI, p. 609 (1895); Bd. XVII, p. 119 (1896); ČERNÝ, Pflüg. Arch., Bd. LXXXVII, p. 614 (1901). — 8) S. Ann. 5, p. 39.

Hydratationsprodukte der Eiweißstoffe viel größer ist, als man früher angenommen hatte. Es ergab sich schließlich, daß die einzelnen Albumosen beim Aufbau der verschiedenen Eiweißstoffe verschieden großen Anteil haben.

PICK trennte durch Halbsättigung mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ aus der (wesentlich aus Fibrinalbumosen bestehenden) Lösung von „WITTESCHEM Pep-ton“ die im Niederschlage enthaltenen Hetero- und Protalbumose von den in Lösung verbleibenden Deuteroalbumosen ab. Hetero- und Protalbumose ließen sich durch Dialyse oder fraktionierte Alkoholfällung trennen. Aus der Lösung der Deuteroalbumosen wurden durch fraktionierte $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Fällung drei Fraktionen gewonnen:

A. Fällbar bei 62 Proz. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Zeigt sehr starke Schwefelbleireaktion. Mit Alkohol ließ sich eine fast 3 Proz. Schwefel enthaltende Albumose („Thioalbumose“ PICKS) fällen, welche allem Anschein nach viele Cysteinreste enthält. Sie gibt positive Biuretprobe und MILLONSCHE Reaktion, aber keine α -Naphtholprobe. Eine zweite S-arme Albumose bleibt nach Ausfällung der Thioalbumose in Lösung.

B. Fällbar bei Ganzsättigung und neutraler Reaktion. Fraktionierte Alkoholfällung ergab 5 Albumosenfraktionen. Von besonderem Interesse ist darunter die in 60–70-proz. Alkohol unlösliche „Glukoalbumose“. Sie gibt eine sehr starke α -Naphtholreaktion, ist N-ärmer als die meisten anderen Fraktionen; Biuretprobe, MILLONSCHE Reaktion fallen positiv aus. Man nimmt an, daß in dieser Albumose die Kohlenhydratgruppen des Eiweiß abgespalten werden, da alle anderen Fraktionen die Naphtholprobe nicht geben.

C. Fällbar bei Ganzsättigung nach vorsichtigem Ansäuern mit salzgesättigter H_2SO_4 . Enthält eine alkohollösliche Albumose, welche sehr starke Xanthoproteinreaktion gibt, jedoch weder die MILLONSCHE Reaktion noch Schwefelbleiprobe zeigt.

Ebenso wie die als Deuteroalbumosen zusammengefaßten Albumosen zeigen auch die Heteroalbumose und Protalbumose wohl ähnliche elementare Zusammensetzung, jedoch namhafte Differenzen hinsichtlich ihrer Reaktionen und Spaltungsprodukte.

Heteroalbumose enthält weit mehr Diamino-N (bis 39 Proz.) als Protalbumose [25 Proz.¹⁾], sie liefert bei der Hydrolyse sehr viel Leucin und Glykokoll, jedoch nur sehr wenig Tyrosin und (bei der Kalischmelze) Indol.

Protalbumose liefert bei der Hydrolyse kein Glykokoll, wenig Leucin, aber sehr reichlich Tyrosin und bei der Kalischmelze viel Indol und Skatol. Sie gibt so wenig wie die Heteroalbumose bei der Hydrolyse Glukosamin.

Aus diesen Daten folgt, daß die Kohlenhydratalbumose weder aus der Hetero- noch aus der Protalbumose sekundär entstehen dürfte; diese Albumose ist daher wohl den primär auftretenden Albumosen zuzurechnen. Ob allerdings PICKS Glukoalbumose mit der primären „Kohlenhydratalbumose“ direkt identisch ist, wurde nicht bewiesen. Daß der Kohlenhydratkomplex des Eiweiß in einer primär entstehenden Albumose abgespalten wird, geht übrigens auch aus den Untersuchungen von ZENZ hervor, welcher sich der Aussalzung mit ZnSO_4 bediente²⁾.

1) Vgl. hierzu auch HASLAM, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXII, p. 54 (1901). — 2) Zu dieser Methode: A. BÖMER, Zeitschr. analyt. Chem., Bd. XXXIV, p. 562 (1895).

Die genannten Albumosen wurden nun bei der Hydrolyse der verschiedensten Eiweißstoffe erhalten, und man hat es aller Wahrscheinlichkeit nach mit allgemein wichtigen „Bausteinen des Eiweißmoleküls“ zu tun. Auch wissen wir bereits aus einer Anzahl von Arbeiten, daß verschiedene Methoden der Hydrolyse die gleichen Albumosenfraktionen liefern, wie die Pepsin-HCl-Hydrolyse. Interessant ist auch die zuerst von ALEXANDER¹⁾ angegebene Tatsache, daß das Kuhmilchkasein nur sehr wenig, vielleicht nur durch Beimengungen gelieferte Heteroproteose ergibt. Nach PICK scheinen auch bei den alkohollöslichen Samenproteiden Beziehungen zu den Protalbumosen nicht ausgeschlossen zu sein. Man wird daran denken müssen, daß einzelne Hauptalbumosen bei bestimmten Eiweißstoffen sehr prävalieren oder sehr zurücktreten, ja vielleicht selbst fehlen können.

Bezüglich der Säurehydrolyse der Eiweißstoffe wurde durch GOLDSCHMIDT²⁾ die völlige Übereinstimmung mit der Pepsinhydrolyse dargestellt. Lehrreiche Vergleiche der bei der Alkalihydrolyse entstehenden Produkte mit anderen Hydrolysen finden sich bei MAAS³⁾ und PAAL⁴⁾. Durch die ungleich stärkere Abspaltung von Schwefel (als SH_2) und Ammoniak erhält die Alkalihydrolyse einen etwas verschiedenen Charakter. Einige Autoren haben deshalb in Abrede gestellt, daß es sich um reine Hydrolyse handle⁵⁾. MAAS beschrieb eine eigenartige in Alkohol lösliche, aber in Wasser unlösliche Albumose, die er als Alkalialbumose bezeichnete. Ihre Stellung zu den anderen Albumosen ist noch nicht geklärt. Die Hydrolyse von Eiweiß durch überhitzten Wasserdampf wurde von mehreren Autoren⁶⁾, zuletzt besonders von NEUMEISTER⁷⁾ und SALKOWSKI⁸⁾ studiert. NEUMEISTER nannte die hierbei erhaltenen Albumosen „Atmidalbumosen“. Die Eiweißhydrolyse durch Papayotin soll nach NEUMEISTER den Atmidalbumosen ganz ähnliche Produkte liefern. Die von KÜHNE⁹⁾ aus Tuberkelbacillennährböden beschriebene „Akroalbumose“ ist nicht näher bekannt.

Die Reaktionen der Albumosen hat NEUMEISTER¹⁰⁾ sorgfältig zusammengestellt. Die Albumosen geben die typischen Eiweißreaktionen sämtlich, werden jedoch unvollständig durch die Fällungsmittel niedergeschlagen und die Niederschläge lösen sich (z. B. der Ferrocyanalkali-Essigsäureniederschlag) beim Erhitzen auf, um beim Erkalten der Probe wieder auszufallen. Besonders die Deuteroalbumosen zeigen die Fällungsreaktionen stark vermindert. Das Molekulargewicht der Albumosen ist bedeutend geringer anzunehmen als beim genuine Eiweiß; SABANEJEFF¹¹⁾ hat hierüber einige Angaben mitgeteilt. Erwähnt sei, daß es an Berichten über kristallinische Albumosen nicht fehlt¹²⁾, doch sind solche Albumosen von pflanzlichen Proteinen noch nicht bekannt geworden.

1) F. ALEXANDER, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXV, p. 411 (1898). — 2) S. Ann. 3, p. 40. — 3) S. Ann. 4, p. 40. — 4) PAAL, Ber. chem. Ges., Bd. XXXV, p. 2192 (1902). — 5) Vgl. SCHMIEDEBERG, Arch. exp. Path., Bd. XXXIX, p. 57. Auch DENNSTEDT, Chem.-Ztg., Bd. XXV, p. 814 (1901). — 6) GABRIEL, Landw. Jahrb., Bd. XXXVII, p. 335 (1889); DENAEYER, Chem. C., 1891, Bd. I, p. 509. — 7) NEUMEISTER, Zeitschr. Biol., Bd. XXVI, p. 57 (1890); Bd. XXXVI, p. 420 (1898). — 8) SALKOWSKI, ibid., Bd. XXXIV, p. 190 (1896); Bd. XXXVII, p. 404 (1899). — 9) KÜHNE, ibid., Bd. XXX, p. 221 (1894); FOLIN, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXV, p. 152 (1898). — 10) NEUMEISTER, Zeitschr. Biol., Bd. XXVI, p. 324 (1890). — 11) A. SABANEJEFF, Chem. C., 1893, Bd. II, p. 212. — 12) Vgl. z. B. GRUTTERINK u. DE GRAAFF, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXIV, p. 393 (1901).

Der Begriff der Peptone wurde, wie erwähnt, von KÜHNE auf jene Eiweißverdauungsprodukte eingeschränkt, welche nach völliger Sättigung des Verdauungsgemisches mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ auch in Lösung bleiben und mindestens noch die Biuretkation, eventuell auch andere Eiweißreaktionen geben. Dies ist nur ein kleiner Teil der vordem z. B. von MALY¹⁾ als „Pepton“ bezeichneten Verdauungsprodukte. Die von KÜHNE und CHITTENDEN²⁾ als Peptone sensu strictiori zusammengefaßten Verdauungsprodukte werden nach diesen Forschern durch Pepsin-HCl nicht angegriffen; sie werden nur durch Tannin und Jodquecksilberkali vollständig, nahezu vollständig auch durch Phosphorwolfram- und Phosphormolybdänsäure gefällt; die anderen Alkaloidreagentien geben nur Trübungen. Der Kohlenstoffgehalt der Peptone wurde etwas geringer gefunden als bei den Albumosen [KOSSEL³⁾], ihr Molekulargewicht ergab sich als relativ klein [zwischen 3—500 CIAMICIAN⁴⁾]. Eine einheitliche Substanz repräsentiert, wie KÜHNE selbst und PEKELHARING⁵⁾ ausgeführt haben, diese Endfraktion der Pepsinverdauung jedoch nicht.

Das Studium der tryptischen Verdauung führte KÜHNE zu einer Einteilung der Peptone und zu theoretischen Ansichten, welche sich wohl nicht länger unerschüttert erhalten lassen werden. Es sollte durch Trypsinwirkung aus den Deuteroalbumosen einmal ein Peptonkomplex entstehen, welcher sehr leicht sofort in Aminosäuren zerfällt („Hemipepton“ KÜHNES) und ferner ein zweiter Peptonkomplex, welcher nur schwer angreifbar ist („Antipepton“). Die Muttersubstanz dieser Komplexe wurde „Amphopepton“ genannt, womit wahrscheinlich das bei der Pepsinverdauung entstehende Pepton identisch ist. KÜHNE und CHITTENDEN⁶⁾ fanden besonders viel „Antipepton“ bei der Verdauung der Heteroalbumose gebildet, und sie kamen auf Grund dieser Befunde zur Ansicht, daß die „Antigruppen“ und „Hemigruppen“ bereits bei der Struktur der Albumosen und des Eiweiß eine Rolle spielen. Nun läßt sich aber, wie die Arbeiten von MOROCHOWETZ⁷⁾ und KUTSCHER⁸⁾ ergeben haben, durch tryptische Verdauung schließlich die Spaltung des Eiweiß bis zum völligen Verschwinden der Biuretkation fortsetzen; auch ist gezeigt worden, daß das „Antialbumid“ und das „Antipepton“ KÜHNES sekundäre Produkte resp. Gemenge verschiedener Hydratationsprodukte darstellen⁹⁾.

Trotz der ungeahnten Mannigfaltigkeit der Albumosenfraktionen ist es den neueren Untersuchern der Peptone nicht gelungen, eine ähnliche Mannigfaltigkeit auch für die Peptone zu konstatieren. Daß das Amphopepton oder Pepsinpepton aus mindestens zwei peptonartigen Fraktionen besteht, haben die Arbeiten von PICK, FRÄNKEL und LANGSTEIN¹⁰⁾ ergeben. SIEGFRIED¹¹⁾ gelang es, aus dem Trypsin-Fibrinver-

1) MALY, Journ. prakt. Chem., 1875, p. 97. — 2) KÜHNE u. CHITTENDEN, Zeitschr. Biol., Bd. XXII, p. 423 (1897); Bd. XXIX, p. 1 (1893). — 3) KOSSEL, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. III, p. 58 (1879). — 4) G. CIAMICIAN u. ZANETTI, Chem. C., 1892, Bd. II, p. 47. — 5) PEKELHARING, Centralblatt f. Physiol., Bd. VII, p. 43 (1893). — 6) KÜHNE u. CHITTENDEN, Zeitschr. Biolog., Bd. XIX, p. 159 (1884). — 7) MOROCHOWETZ, Petersburger med. Wochenschrift, 1886, p. 135. — 8) KUTSCHER, Endprodukte der Trypsinverdauung, 1899. — 9) KUTSCHER, l. c.; ROTARSKI, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXVIII, p. 552 (1903). — 10) FRÄNKEL u. LANGSTEIN, Mon. Chem., Bd. XXII, p. 335 (1901). Über Peptone ferner L. LANGSTEIN, Biochem. Centr., Bd. II, No. 4 (1903). Peptone aus Legumin: D. PRIANISCHNIKOW, Landw. Versuchsstat., Bd. LX, p. 27 (1904). — 11) SIEGFRIED, Ber. chem. Ges., Bd. XXXIII, p. 2851, 3564 (1900); P. MÜHLE, Chem. Centr.,

daunungsgemische zwei Peptone zu isolieren, die er näher untersuchte und als einbasische Säuren von relativ einfacher Zusammensetzung erkannte. Sein α -Pepton (die Bezeichnung „Antipepton“, welche SIEGFRIED fortführt, ist wohl besser aufzugeben) war $C_{10}H_{17}N_3O_5$, das β -Pepton $C_{11}N_3H_{19}O_5$ (einfachste Formel). Hiervon sind nach SIEGFRIED¹⁾ verschieden die beiden durch Pepsin aus Fibrin erhaltenen Peptone, ferner auch die peptischen und tryptischen Leim (Glutin)-Peptone. Man kennt sowohl S-haltige als S-freie Peptonfraktionen, auch die MILLONsche Reaktion geben nicht mehr alle Peptone; die meisten zeigen keine α -Naphtholprobe.

Als Peptotide kann man mit HOFMEISTER die im weiteren Verlaufe der Eiweißhydrolyse auftretenden, aus den Peptonen und neben den Peptonen entstehenden, in ihrem Bau den Peptonen vergleichbaren doch keine Biuretreaktion gebenden Produkte zusammenfassen. Über diese Substanzen sind erst in letzter Zeit die ersten Tatsachen bekannt geworden, so durch ZUNZ, LAWROW und PFAUNDLER²⁾. Neuestens gelang es SIEGFRIED³⁾ aus dem Trypsin-Glutinpepton durch Hydrolyse eine Base $C_{21}H_{35}N_9O_8$ zu gewinnen, die er als „Glutokyrin“ bezeichnete und für die er die Zusammensetzung 1 Mol. Arginin + 1 Mol. Lysin + 1 Mol. Glutaminsäure + 1 Mol. Glykokoll — 4 H_2O vermutet. Einen weiteren Vertreter dieser als „Protokyrine“ bezeichneten Klasse von Eiweiß-Abbauprodukten gewann SIEGFRIED⁴⁾ aus Kasein. Das Kaseinokyrin gibt keine so rote Biuretreaktion wie die durch Enzyme entstehenden Peptone. Beide Protokyrine geben mit Säuren gut kristallisierende Salze. Von großem Interesse sind jedoch besonders die neuesten noch nicht abgeschlossenen Untersuchungen von E. FISCHER und ABDERHALDEN⁵⁾, welche zeigten, daß bei der tryptischen Kaseinhydrolyse α -Pyrrolidinkarbonsäure und Phenylalanin nicht direkt entstehen, sondern ein von FISCHER seinen „Polypeptiden“ zugezähltes Produkt, welches mit Phosphorwolframsäure leicht fällbar ist und erst bei der HCl-Hydrolyse reichlich α -Pyrrolidinkarbonsäure, Phenylalanin, Leucin, Alanin, Glutaminsäure und Asparaginsäure liefert; ein ähnliches Resultat ergab auch die Untersuchung mehrerer anderer Eiweißstoffe (auch Edestin).

Schon früher war es FISCHER und BERGELL⁶⁾ gelungen, bei der Hydrolyse des Seidenfibroins eine Aminosäure zu erhalten, welche bei totaler Hydrolyse Glykokoll und Alanin gab und ihrem ganzen Verhalten nach ein „Dipeptid“ nach FISCHERS Nomenklatur, und zwar eine Verbindung von Glykokoll und Alanin zu sein schien. Um die Kenntnis dieser für die Eiweißchemie ungemein wichtigen gekoppelten Amino-

1901, Bd. I, p. 1205. Auch PAAL, *ibid.*, p. 1338; SIEGFRIED, *Zeitschr. physiol. Chem.*, Bd. XXXV, p. 164 (1902); F. MÜLLER, *Zeitschr. physiol. Chem.*, Bd. XXXVIII, p. 265 (1903); SIEGFRIED, *Verhandl. Naturf.-Vers. Karlsbad*, Bd. II, (1), p. 51 (1902).

1) Vgl. BOCKEL, *Zeitschr. physiol. Chem.*, Bd. XXXVIII, p. 289 (1903); SCHEERMESSE, *ibid.*, Bd. XXXVII, p. 363 (1902); KRÜGER, *ibid.*, Bd. XXXVIII, p. 320; SIEGFRIED, *ibid.*, Bd. XXXVIII, p. 259. — 2) ZUNZ, *Zeitschr. physiol. Chem.*, Bd. XXVIII, p. 132 (1899); LAWROW, *ibid.*, Bd. XXVI, p. 513 (1898); M. PFAUNDLER, *ibid.*, Bd. XXX, p. 90 (1900). Vgl. auch LANGSTEIN, Hofmeisters Beiträge, Bd. I, p. 507 (1902). — 3) SIEGFRIED, *Berichte math.-phys. Kl. sächs. Gesellschaft d. Wiss. Leipzig*, 2. März, 1903. — 4) M. SIEGFRIED, *Ber. sächs. Ges. Wiss. Leipzig*, 1904, p. 117; *Zeitschr. physiol. Chem.*, Bd. XLIII, p. 44 (1904). — 5) FISCHER u. ABDERHALDEN, *Zeitschr. physiol. Chem.*, Bd. XXXIX, p. 81 (1903); Bd. XL, p. 215 (1903). — 6) FISCHER u. BERGELL, *Chem.-Ztg.*, 1902, No. 80; *Ber. chem. Ges.*, Bd. XXXVI, p. 2592 (1903).

säuren hat sich FISCHER¹⁾ die größten Verdienste erworben und zahlreiche Vertreter dieser von ihm allgemein als Polypeptide bezeichneten Klasse synthetisch dargestellt. Bisher sind Di-, Tri-, Tetra- und Pentapeptide in verschiedenen Kombinationen gemischt dargestellt worden. Die Bindung der Aminosäurereste geschieht bei den Polypeptiden nach Art der Säureamide, z. B. Leucylglycylglycin:



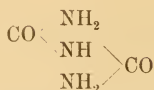
Wie die Versuche von ABDERHALDEN und BERGELL²⁾ gezeigt haben, werden die Polypeptidkuppelungen beim Glycylglycin im Tierkörper glatt aufgespalten.

Die Wirkung des Trypsins auf Polypeptide ist nicht gleich. Während FISCHER und BERGELL³⁾ die Abkömmlinge des Glycylglycin gegen Pankreasenzym sehr resistent finden, lassen sich die Naphthalin-sulfo- und die Carbäthoxyderivate des synthetischen Glycyltyrosin, Glycylleucin und Leucylalanin leicht aufspalten. SCHWARZSCHILD⁴⁾ gibt an, daß die CURTIUSsche Base, welche er für Hexaglycylglycinäthylester hielt, die jedoch nach CURTIUS⁵⁾ letzten Mitteilungen sicher ein Ester der vierfachen normalen Glycylkette ist, durch Trypsin gespalten wird. Die Hippursäure mit der Kuppelung $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ wird durch Pankreasenzym entgegen den Angaben von BLANK und NENCKI⁶⁾ nicht angegriffen (SCHWARZSCHILD, GULEWITSCH, FISCHER). Auch Acetamid wird nach SCHWARZSCHILD entgegen der Annahme von GONNERMANN⁷⁾ durch Pankreastrypsin nicht verseift.

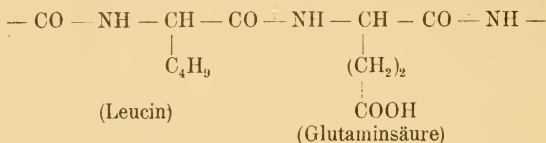
Gleichzeitig mit E. FISCHER kam F. HOFMEISTER⁸⁾ auf mehr deduktivem Wege zu verwandten Auffassungen über die Art der Verbindung der Kohlenstoffkerne im Eiweißmolekül. Daß die Bindungsform $-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}\equiv$ in der Eiweißkonstitution eine wichtige Rolle

spielt, geht einmal daraus hervor, daß bei Behandlung mit HNO_2 nur wenig N entwickelt wird, hingegen nitrosaminartige Stoffe auftreten; es sind also hauptsächlich Imidgruppen zugegen, nicht NH_2 -Gruppen. Ferner ist die für Eiweißstoffe charakteristische Biuretreaktion (rote Färbung mit Kupferoxydsalzen in alkalischer Lösung⁹⁾) nach SCHIFF¹⁰⁾ für alle Substanzen charakteristisch, welche analog dem Biuret:

1) E. FISCHER, Berl. Akad., Bd. XIX, p. 387 (1903); Ber. chem. Ges., Bd. XXXVI, p. 2094, 2106, 2982 (1903); Bd. XXXVII, p. 2486; FISCHER u. U. SUZUKI, *ibid.*, p. 2842; FISCHER, *ibid.*, p. 3062, 3071; H. LEUCHS u. SUZUKI, *ibid.*, p. 3306 (1904); FISCHER u. SUZUKI, *ibid.*, p. 4575; FISCHER u. KOENIGS, *ibid.*, p. 4585. Verbrennungswärme der Polypeptide: FISCHER u. E. WREDE, Berl. Akad., 1904, p. 687. — 2) ABDERHALDEN u. BERGELL, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXIX, p. 9 (1903). — 3) E. FISCHER u. BERGELL, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVI, p. 2592 (1903); Bd. XXXVII, p. 3103 (1904). — 4) M. SCHWARZSCHILD, Hofmeisters Beitr., Bd. IV, p. 155 (1903). — 5) TH. CURTIUS, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVII, p. 1284 (1904). Die Verbindung ist wohl von den Polypeptiden gänzlich verschieden. — 6) BLANK, Arch. exp. Path., Bd. XX, p. 377; GULEWITSCH, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXVII, p. 540, bestritt bereits diese Angaben. — 7) GONNERMANN, Pflüg. Arch., Bd. LXXXIX, p. 493 (1902); Bd. XCV, p. 278 (1903). — 8) F. HOFMEISTER, Naturwiss. Rundschau, 1902, p. 529; Verhandl. Naturforscherges. Karlsbad, 1902, Bd. II, p. 33. Zur Chemie der Verkettung von Aminosäuren ferner TH. CURTIUS, Journ. prakt. Chem., Bd. LXX (1904), p. 57, 137, 195. Vgl. auch S. LEVITES, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XLIII, p. 202 (1904). — 9) Die Biuretreaktion zuerst bei Eiweiß beobachtet von F. ROSE, Pogg. Ann., Bd. XXVIII, p. 132 (1833); WIEDERMANN, *ibid.*, Bd. LXXIV, p. 67 (1849) sah das gleiche Verhalten bei dem von ihm entdeckten Biuret. Vgl. auch



mindestens zwei CONH_2 -Gruppen an einem C- oder N-Atom oder direkt mit einander vereinigt haben, oder durch eine bis mehrere CONH_2 -Gruppen in offener Kette vereinigt sind, z. B. Oxamid, Malondiamid, Glycylglycinäthylester und andere Polypeptide. Auch SCHIFFS ¹⁾ Polyaspartsäuren (Kondensationsprodukte des Asparagins) geben nach GRIMAUZ ²⁾ Biuretreaktion. HOFMEISTER denkt sich deshalb die Bindungsweise der Aminosäurekerne im Eiweiß in analoger Weise verwirklicht, z. B. zwischen Leucin und Glutaminsäure nach dem Schema:



Durch diese Vorstellungen wäre wenigstens die Kuppelung der Aminofettsäurereste im Eiweiß dem Verständnis näher gerückt. Über die Verbindungen der cyklischen, S-haltigen und anderen Gruppen im Eiweiß ist noch gar nichts bekannt.

Aus den vorstehenden Ausführungen erhellt das Maß der Berechtigung, mit welchem die gegenwärtig von den meisten Forschern angenommene Meinung, daß die Kohlenstoffkerne der Aminosäuren in der Eiweißkonstitutionsformel ebenso als „präformiert“ gedacht werden können, wie die Paarlinge in Polysacchariden, Glykosiden und Estern: nach KOSSELS Ausdrucksweise: „daß in dem großen Molekül der Eiweißstoffe kleinere Verbände existieren, die in sich ein festeres Gefüge besitzen und die deshalb bei jeder hydrolytischen Zersetzung der Eiweißkörper als Spaltungsprodukte auftreten“ ³⁾. Damit ist aber nicht ausgeschlossen, daß bei unterschiedlichen Hydrolysen Differenzen in qualitativer und quantitativer Hinsicht bezüglich der Spaltungsprodukte vorkommen können ⁴⁾.

Die hier vertretene Auffassung wurde und wird von einer Anzahl von Forschern nicht geteilt, welche wie KRUKENBERG ⁵⁾, O. LOEW ⁶⁾ Be-

LASSAIGNE, *Compt. rend.*, Tome XIV, p. 529 (1842). Ni-Salze geben die Reaktion mit orangefarbigem Ton. — 10) H. SCHIFF, *Ber. chem. Ges.*, Bd. XXIX (I), p. 298 (1896); *Lieb. Ann.*, Bd. CCXCIX, p. 236 (1897); Bd. CCCXIX, p. 287 (1901); BRÜCKE, *Wien. Akad.*, Bd. LXXXVII (III), p. 141 (1885) nahm an, daß sein „Alkophyr“ die Biuretreaktion des Eiweiß bedinge; GNEZDA, *Chem. C.*, 1891 (I), p. 1030 wollte irrigerweise die Biuretreaktion auf CN-haltige Radikale zurückführen.

1) SCHIFF, *Ber. chem. Ges.*, Bd. XXX, p. 2449 (1897); *Lieb. Ann.*, Bd. CCCIII, p. 183 (1898); Bd. CCCVII, p. 231 (1899); *Gaz. chim. ital.*, Vol. XXX (I), p. 8 (1900). — 2) E. GRIMAUZ, *Bull. soc. chim.*, Tome XLII, p. 545 (1885). Vgl. auch die Angaben über kolloide synthetische Kondensationsprodukte von Aminosäuren von J. W. PICKERING, *Compt. rend.*, Tome CXX, p. 1348 (1895); *Centr. Physiol.*, Bd. IX, p. 599 (1895); *Proc. roy. soc.*, Vol. LX, p. 337 (1896); *Compt. r.*, Tome CXXV, p. 963 (1897); E. GRIMAUZ, *Bull. soc. chim.*, Tome XXXVIII, p. 64 (1882). Über die Natur des von LILIENFELD angegebenen „künstlichen Pepton“ vgl. M. KLIMMER, *Pflüg. Arch.*, Bd. LXXVII, p. 210; *Journ. prakt. Chem.*, Bd. LX, p. 280 (1899). — 3) KOSSEL, *Deutsche med. Wochenschr.*, 1898, No. 7. — 4) H. STREUDEL, *Zeitschr. physiol. Chem.*, Bd. XXXV, p. 540 (1902). — 5) KRUKENBERG, *Centralbl. Physiol.*, 1889, p. 689. — 6) O. LOEW, *Pflüg. Arch.*, Bd. XXXI, p. 393 (1883); *Journ. prakt. Chem.*, Bd. XXXI, p. 129 (1885); *Chem.-Ztg.*, Bd. XX, p. 1000 (1896); Hofmeisters Beiträge, Bd. I, p. 567 (1902).

denken äußerten, daß die Amidosäurenreste „präformiert“ seien und deren Neuentstehung als Teilakt des Eiweißabbaues ansahen. Die Ansichten LOEWS von einer besonderen Labilität des Eiweißmoleküls werden übrigens durch eine Reihe von chemischen Erfahrungen über die Resistenz der Eiweißstoffe gegen eingreifende Agentien wenig gestützt. Die Eiweißtheorie von LOEW, wonach die Eiweißstoffe als kondensierte Asparaginsäurealdehyde gelten können, muß ich als unhaltbar ansehen, und ebenso die durch keinerlei Gründe gestützte Theorie SCHÜTZENBERGERS¹⁾, wonach die Eiweißstoffe komplizierte Oxamid- und Harnstoffderivate darstellen. Für die von BUCHNER und CURTIUS²⁾ geäußerten Ideen gilt jedoch dasselbe.

Erwähnt sei schließlich noch, daß die Einwirkung von Trypsin sowohl das Präzipitin als die Präzipitin bindende Gruppe der Eiweißstoffe zerstört [OPPENHEIMER³⁾].

§ 6.

Allgemeine Gesichtspunkte bezüglich der proteolytischen Enzyme⁴⁾.

Außer der Würdigung der einzelnen bei Pflanzen vorgefundenen eiweißspaltenden Enzyme in chemischer und physiologischer Hinsicht, welche den verschiedenen Kapiteln der Organphysiologie vorbehalten bleibt, sind gemeinsame Gesichtspunkte bezüglich pflanzlicher und tierischer proteolytischer Enzyme genug vorhanden, die eine kurze allgemeine Behandlung erheischen.

Das erstbekannte und in seiner Wirkung auf Pflanzenproteine vielstudierte proteolytische Ferment war das Pepsin der Magenschleimhaut, welches 1836 von SCHWANN⁵⁾ als katalytisches Agens klar erkannt worden ist. Magenpepsin verwandelt die Eiweißstoffe sehr schnell in Albumosen und Peptone. Daß jedoch bei protrahierter peptischer Verdauung nachweisbare Mengen von Leucin und Tyrosin entstehen, war schon 1871 von LUBAVIN behauptet worden, und wurde in neuerer Zeit besonders durch LAWROW und LANGSTEIN⁶⁾ wiederholt bestätigt. Man hat hierbei an Beimengung kleiner Trypsinmengen gedacht⁷⁾; es ist jedoch derzeit möglich, so reine Pepsinpräparate zu erhalten, daß diese durch Beimengungen bedingten Wirkungen nicht in Frage kommen. Enzyme vom Typus des Pepsin sind bisher aus dem Pflanzenreiche

1) P. SCHÜTZENBERGER, Compt. rend., Tome CVI, p. 1407 (1888); Tome CXII, p. 198 (1891); Tome CXV, p. 764 (1892). — 2) E. BUCHNER u. CURTIUS, Ber. chem. Ges., Bd. XXIX, p. 850. — 3) OPPENHEIMER, Hofmeisters Beitr., Bd. IV, p. 259 (1903). — 4) Vgl. hierzu die letzte Zusammenfassung bei OPPENHEIMER, Die Fermente (1903), p. 91 ff. — 5) TH. SCHWANN, Pogg. Ann., Bd. XXXVIII, p. 358 (1836); EBERLE (Physiologie der Verdauung, 1834) hatte bereits künstliche Verdauungsversuche angestellt, SPALLANZANI die eiweißlösende Wirkung des Magensaftes überhaupt zuerst festgestellt. PAYEN, Compt. rend., Tome XVII, p. 654 (1843) wollte das Magenzym in „Gasterase“ umbenennen. Über Pepsindarstellung: VOGEL, Journ. prakt. Chem., Bd. XXVIII, p. 28 (1843). Die freie HCl im Magensaft entdeckte bereits W. PROUT, Ann. chim. phys. (2), Vol. XXVII, p. 36 (1824). Eine kurze treffliche Darstellung der Haupttatsachen bezüglich Pepsin und Pepsinverdauung gab K. GLAESSNER, Biochem. Centr., Bd. II, No. 6 (1904). — 6) LAWROW, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXVI, p. 513 (1898); Bd. XXXIII, p. 312 (1901); Bd. XL, p. 165 (1903); L. LANGSTEIN, Hofmeisters Beitr., Bd. I, p. 507 (1902). — 7) BOURQUELOT u. HÉRISSEY, Journ. pharm. chim. (7), Tome XVII, p. 164 (1903); SALKOWSKI, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXV, p. 545 (1902).

nicht bekannt geworden. Wenn auch manche pflanzlichen Proteasen die Eigentümlichkeit des Pepsin teilen, in saurer Lösung maximale Verdauungswirkung zu entfalten, so stehen sie hinsichtlich ihrer Wirkungsweise auf Eiweiß dem Pankreasferment so nahe, daß sie besser in dessen Gruppe eingereiht werden.

Das proteolytische Enzym der Bauchspeicheldrüse, von KÜHNE¹⁾ als Trypsin bezeichnet, von CLAUDE BERNARD²⁾ entdeckt, spaltet die Eiweißsubstanzen rasch bis zu einfachen Aminosäuren auf; als unterscheidendes Moment dieser Wirkung von der peptischen Eiweißhydrolyse empfiehlt sich das Auftreten der Tryptophanreaktion im Verdauungsgemisch zu benützen, oder auch den Nachweis reichlicher Lencin- und Tyrosin gegenwart in frühen Stadien der Enzymwirkung. Pankreastrypsin wirkt am besten in schwach alkalischer Lösung. An der einheitlichen Natur des Pankreastrypsins darf man berechnigte Zweifel hegen³⁾. Die meisten pflanzlichen Proteasen sind, soweit bekannt, dem Trypsintypus zuzurechnen, sie spalten Eiweißstoffe bis zu einfachen Aminosäuren auf und das Verdauungsgemisch zeigt die Tryptophanprobe. Das am längsten bekannte tryptische Enzym von Pflanzen ist das Enzym des Milchsafes von *Carica Papaya*, welches bereits von VAUQUELIN⁴⁾ untersucht worden war. Das Enzym selbst (Papayin, Papayotin) wurde 1879 durch WITTMACK sodann durch WURTZ und BOUCHUT⁵⁾ zuerst daraus dargestellt und in seiner Wirkung näher charakterisiert. Von pflanzlichen Milchsäften sind übrigens viele dadurch merkwürdig, daß sie reichlich proteolytisches Enzym enthalten, so bei *Ficus*, *Artocarpus*, worüber wir besonders HANSEN⁶⁾ nähere Untersuchungen verdanken. Die proteolytischen Enzyme der tierverdauenden Pflanzen werden an anderer Stelle eingehend zu behandeln sein, ebenso die ungemein verbreitet vorkommenden Proteasen bei Bakterien und Pilzen.

Im Gegensatz zu diesen proteolytischen Enzymen vermag das von COHNHEIM⁷⁾ in neuester Zeit im Dünndarmsekret angefundene Erepsin native Eiweißstoffe (mit Ausnahme des Kaseins) nicht anzugreifen, spaltet jedoch Albumosen und Peptone bis zu den einfachen Aminosäuren auf. Nach NAKAYAMA⁸⁾ soll Dünndarmerepsin imstande sein, auch Nukleinsäuren aufzuspalten, Verbindungen, welche durch Trypsin nicht tiefgreifend verändert werden. In neuester Zeit hat VINES⁹⁾ eine Reihe von Gründen angeführt, welche es wahrscheinlich

1) KÜHNE, Verhandl. nat.-med. Vereins, Heidelberg 1874, p. 194. — 2) CLAUDE BERNARD, Leçons d. phys. exp., p. 334 (1855). — 3) Vgl. L. POLLAK Hofmeisters Beiträge, Bd. VI, p. 95 (1904). — 4) VAUQUELIN, Ann. chim., Tome XLIII, p. 267 (1802). — 5) WITTMACK, Botan. Zeitung, 1878, p. 539; 1880, p. 143, 175, 236; A. WURTZ u. E. BOUCHUT, Compt. rend., Tome XC, p. 1379; PECKOLT, Just bot. Jahresber., 1879, Bd. I, p. 392; WURTZ, Compt. rend., Tome XCI, p. 787 (1880); BOUCHUT, ibid., p. 67. 617; WITTMACK, Naturforsch.-Vers., Baden-Baden, 1880, p. 221; WURTZ, Compt. rend., Tome XCIII, p. 1104 (1882); S. H. MARTIN, Ber. chem. Ges., Bd. XVIII, p. 576; ARATA, Just Jahresber., 1892, Bd. II, p. 374; OSSWALD, Münchn. med. Wochenschr., 1894, p. 34; UMNEY, Just Jahresber., 1897, Bd. II, p. 38; PICKART, Centr. Physiol., 1900, p. 351; WARGUNIN, Just Jahresber., 1881, Bd. I, p. 53. — 6) A. HANSEN, Arbeit. Bot. Inst. Würzburg, Bd. III, p. 266 (1885). Über *Artocarpus*: PECKOLT, Just Jahresb., 1892, Bd. II, p. 411. Trypsin aus *Cucumis utilissima*: GREEN, Ann. of. Bot., 1892, p. 195. — 7) O. COHNHEIM, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXIII, p. 451 (1901); Bd. XXXV, p. 134 (1902); Bd. XXXVI, p. 13; SALASKIN, ibid., Bd. XXXV, p. 419; Biochem. Centr., 1903, Ref. No. 112; KUTSCHER u. SEEMANN, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXV, p. 432; EMBDEN u. KNOOP, Hofmeist. Beitr., Bd. III, p. 120 (1902); COHNHEIM, Biochem. Centr., 1903, p. 169. — 8) M. NAKAYAMA, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XLI, p. 348 (1904). — 9) S. H. VINES, Annals of Bot., Vol. XVIII, p. 289 (1904); Linnean Soc. Lond. General Meeting, Dez. 1904.

machen, daß auch Enzyme vom Typus des Erypsin im Pflanzenreiche weit verbreitet vorkommen.

Es gibt dann schließlich Eiweiß angreifende Enzyme, welche ihr Substrat nur relativ wenig hydrolysieren und Veränderungen erzeugen, die etwa der Acidalbuminbildung durch Säuren vergleichbar sind, wobei sich häufig Proteingerinnungen ausscheiden. Hierher zählen von bekannten tierischen Enzymen einmal das Labenzym (Chymosin), sodann das Fibrinferment, welches bei der Blutgerinnung eine wichtige Rolle spielt. Der Typus der chymosinartigen Fermente ist das seit uralten Zeiten zur Milchgerinnung verwendete Magen-Labenzym der Säugetiere¹⁾. HAMMARSTEN (1872) hat das große Verdienst, die Wirkung des Chymosins gegenüber der Milchgerinnung durch Milchsäuregärung scharf geschieden zu haben und lehrte reine Chymosinpräparate herzustellen. Bemerkt sei, daß sich die Dualität des Magenpepsin und Magenlabenzym bisher noch immer nicht hat feststellen lassen, und PAWLOW²⁾ hat sogar in neuester Zeit auf das strenge Parallelgehen der milchkoagulierenden und peptischen Wirkung des Magensaftes mit Nachdruck hinzuweisen vermocht. Nach HAMMARSTEN spaltet das Enzym das in Form einer löslichen neutralen Kalkverbindung in der Milch vorkommende Kasein, wobei das Kasein ein anderes Nukleoalbumin, das Parakasein, liefert, dessen unlösliche Kalkverbindung bei der Labung der Milch ausfällt; das Parakasein enthält wohl noch den größten Teil des Kaseinmoleküls. Ohne Gegenwart von Kalksalzen fällt das Parakasein nicht aus. Übrigens ist die Rolle des Labenzyms als eiweißspaltendes Agens und seine Stellung gegenüber den Präzipitinen noch nicht klargelegt³⁾. Die Labenzyme der verschiedenen Haustiere sind gewiß different. BANG⁴⁾ hat aus käuflichen Pepsinpräparaten ein vom gewöhnlichen Lab verschiedenes Enzym isoliert, das er Parachymosin nannte. Das Chymosin des Magens wirkt nur auf Kasein und nicht auf andere Nukleoalbumine, entgegen den Angaben von PETERS⁵⁾. Daß Labenzyme in Pflanzen vorkommen, wird schon von den alten griechischen und römischen Schriftstellern erwähnt, und über das Enzym der Artischocken (Cynarase) besitzen wir aus älterer Zeit Untersuchungen von PARMENTIER und DEYEUX⁶⁾. Auch das Labenzym findet sich häufig in Milchsäften (Cynara, Ficus, Carica⁷⁾), aber auch bei Insekten fangenden Pflanzen und sonst zerstreut vorkommend; viele Pilze und Bakterien produzieren Labenzym. Diese Enzyme sind vom tierischen Magen-chymosin bestimmt verschieden; für die Cynarase wurde dies speziell mittelst Darstellung der Antienzyme durch MORGENROTH gezeigt. Sie scheinen insgesamt nur auf Milchkasein zu wirken und ihre biologische Bedeutung ist völlig unklar. An das Labferment knüpfen sich die interessanten und vielleicht theoretisch

1) Vgl. die Monographie von FULD, *Ergebn. d. Physiologie*, I. Jahrg., 1902, Bd. I, p. 472. — 2) J. P. PAWLOW u. S. W. PARASTSCHUK, *Zeitschr. physiol. Chem.*, Bd. XLII, p. 415 (1904). — 3) Vgl. FULD, l. c.; KORSCHUN, *Zeitschr. physiol. Chem.*, Bd. XXXVII, p. 366 (1902). — 4) BANG, *Pflüg. Arch.*, Bd. LXXIX, p. 425 (1900). — 5) R. PETERS, *Chem. Centr.*, 1894, Bd. II, p. 1045. — 6) PARMENTIER u. DEYEUX, *Crells Annal.*, 1793, Bd. I, p. 449; *Beytr. z. Ann. Crell.*, Bd. V, 4. Stück, 1794, p. 471. — 7) Vgl. HANSEN, l. c. (1885); BAGINSKY, *Zeitschr. physiol. Chem.*, Bd. VII, p. 209; *Pflüg. Arch.*, 1883, p. 276; Labenzym in den Samen von *Withania coagulans*: SHER. LEA, *Chem. News*, Vol. XLVIII, p. 261 (1883). Frucht von *Acanthosicyos*, Blüten von *Galium*, *Clematis vitalba*, unreife Daturasamen: GREEN, *Nature*, Vol. XXXVIII, p. 274 (1888). Samen von *Carthamus tinctorius*: P. GIACOSA, *Chem. Centr.*, 1897, Bd. II, p. 1054. Über Cynarase: G. E. ROSETTI, *Chem. Centr.*, 1899, Bd. I, p. 131.

ungemein wichtigen Beobachtungen von DANILEWSKY und OKUNEW, daß Lablösungen in Pepton- und Albumoselösungen Niederschläge hervorrufen, welche DANILEWSKY für eine Rückverwandlung der Verdauungsprodukte in koagulables Eiweiß ansprach. Unter dem Einflusse der Erkenntnis, daß die Enzymwirkungen reversible Prozesse darstellen, haben diese Erscheinungen in neuester Zeit erhöhte Aufmerksamkeit gefunden. SAWJALOW¹⁾ beobachtete, daß die intensivste Niederschlagsbildung durch Lab in primären Albumosen erfolgt, weniger in Deuteroalbumose, gar nicht in KÜHNES Pepton. Er nannte die ausfallende Eiweißsubstanz „Plastein“. Wie KURAJEFF²⁾ zeigte, hat das Papayaenzym eine analoge Wirkung, jedoch am stärksten bei sekundären Albumosen. Von einer Reihe Autoren³⁾ wurde späterhin die Auffassung DANILEWSKYS in Frage gestellt; jüngst hat hingegen HERZOG⁴⁾ einige bemerkenswerte Gründe für die Ansicht beigebracht, daß hierbei der Eiweißhydrolyse gegenlaufende Vorgänge stattfinden. Aus früherer Zeit stammt auch eine Reihe von Angaben, wonach man durch Erhitzen aus Albumosen eiweißartige Stoffe erhalten kann⁵⁾.

Bezüglich einiger anderer Proteingerinnungen durch Fermente ist man noch nicht zu klaren Anschauungen gelangt. Für die Fibrinabscheidung⁶⁾, welche nicht dem Forum der Pflanzenphysiologie zugehört, haben PEKELHARING und HUISKAMP die Meinung aufgestellt, daß Nukleoproteide aus Blutplasma und Thymus instande seien, unter Mithilfe von Kalksalzen die Fermentwirkung auszuüben. Für die Gerinnung des Muskeleiweiß jedoch ist Enzymwirkung noch zweifelhaft, und ebenso für die der Fibrinbildung äußerlich recht ähnliche Bildung des pflanzlichen Klebers (WEYL und BISCHOFF⁷⁾).

Über die Wirkungsweise der proteolytischen Enzyme wissen wir im übrigen noch äußerst wenig. Daß zahlreiche neue Befunde jedoch gegenwärtig ihrer Entdeckung harren, zeigen die jüngsten Mitteilungen von E. FISCHER über das Verhalten der Polypeptide gegen Pankreas-trypsin. Es steht zu vermuten, daß die modernen, von E. FISCHER begründeten Ansichten über die Beziehungen zwischen sterischem Aufbau des Enzyms und des spaltbaren Stoffes hier noch ihre Früchte tragen werden: so beobachteten FISCHER und BERGELL⁸⁾, daß das inaktive Carbäthoxylglycyl-dl-Leucin von Trypsin vorzugsweise unter Abspaltung von l-Leucin gespalten wird, die Fermentwirkung also asymmetrisch vor sich geht. Ähnlich ist es beim Leucyl-Alanin.

Der Nachweis proteolytischer Enzyme kann häufig sehr leicht geführt werden durch die Lösung von Fibrinflocken, durch die enzym-

1) SAWJALOW, Pflüg. Arch., Bd. LXXXV, p. 171 (1901); ferner Centralbl. Physiol., 1903, Bd. XVI, p. 625. — 2) D. KURAJEFF, Hofmeisters Beitr., Bd. I, p. 121 (1902); Bd. IV, p. 476 (1904). — 3) Vgl. KURAJEFF, l. c.; GLAESSNER, ibid., p. 336; M. LAWROW u. SALASKIN, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXVI, p. 277 (1902); SACHAROW, Biochem. Centr., 1903, Ref. 474; H. BAYER, Hofmeisters Beitr., Bd. IV, p. 555 (1904). — 4) R. O. HERZOG, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXIX, p. 305 (1903). Über Plasteine auch noch WINOGRADOW, Pflüg. Arch., Bd. LXXXVII, p. 170 (1901). J. GROSSMANN, Hofmeisters Beiträge, Bd. VI, p. 192 (1904). — 5) HOFMEISTER, Zeitschrift physiol. Chem., Bd. II, p. 206 (1878); NEUMEISTER, Zeitschrift Biolog., Bd. XXIII, p. 381, DANILEWSKI, Ber. chem. Ges., Bd. XIV, p. 114 (1881); MICHAELOW, Ber. chem. Ges., Bd. XIX, Ref. 876 (1886). — 6) Fibrinferment (Thrombin): HAMMARSTEN, Ergebn. d. Physiol., I. Jahrg., Bd. I, p. 339 (1902); PEKELHARING u. HUISKAMP, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXIX, p. 22 (1903); FULD, Biochem. Centr., 1903, No. 4. — 7) TH. WEYL u. BISCHOFF, Sitz.-Ber. Erlang. phys. med. Soc., 1880; Ber. chem. Ges., Bd. XIII (I), p. 367 (1880). — 8) E. FISCHER u. P. BERGELL, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVI, p. 2592 (1903); Bd. XXXVII, p. 3103 (1904).

haltige Lösung; doch hat man Versuche mit schwach saurer, neutraler und schwach alkalischer Reaktion des Verdauungsgemisches stets nebeneinander auszuführen, wenn man mit unbekannten Enzymen operiert, da die optimalen Bedingungen hinsichtlich der Reaktion verschieden liegen können. Fibrinflocken speichern auch aus verdünnten Lösungen reichlich Enzym, so daß NEUMEISTER¹⁾ gerade diese Methode empfehlen konnte. Um in Gewebstückchen, Schnitten etc. proteolytische Enzyme nachzuweisen, eignet sich die von FERMI²⁾ verwendete Methode des Auflegens auf Karbolgelatine in vielen Fällen sehr gut. Auch die Aufhellung von Milchagar durch proteolytische Enzyme, die aus Schnitten herausdiffundieren, hat durch EIJKMAN³⁾ Verwendung gefunden. VINES⁴⁾ hat vorgeschlagen, die nach Digestion der Organe mit WITTE-Pepton auftretende Tryptophanreaktion als Reagens auf proteolytische Enzyme zu verwenden. Schließlich kann in manchen Fällen auch die ältere von WITTICH⁵⁾ eingeführte Methode des Extrahierens der Objekte mit Glycerin behufs Enzymgewinnung Verwendung finden. In anderen Fällen ist es allerdings zum Nachweise proteolytischer Enzyme nötig, die Zellen durch die in der letzten Zeit ausgebildeten Methoden möglichst vollständig zu zertrümmern und den Zellinhalt zum Austreten zu bringen, um proteolytisch wirksame Preßsäfte etc. darzustellen.

Auf die Darstellung der auch für die Pflanzenphysiologie viel verwendeten tierischen Enzympräparate: Magenpepsin (Schwein), Pankreas-trypsin, Lab, braucht hier um so weniger eingegangen zu werden, als dieselben jetzt als käufliche Handelspräparate in genügender Reinheit und Wirksamkeit für den Bedarf der experimentellen Physiologie zu Gebote⁶⁾ stehen.

Kein tierisches oder pflanzliches proteolytisches Enzym ist bisher wohl sicher rein dargestellt worden, trotz positiver Angaben in dieser Richtung, welche sich vielfach widersprechen. PEKELHARING⁶⁾ sah sich durch seine Untersuchungen veranlaßt, das Pepsin für phosphorhaltig und Xanthinbasen absaltend anzusehen, und hielt es infolgedessen für ein Nukleoprotein; NENCKI und SIEBER⁷⁾ schrieben dem Magenpepsin eine noch viel kompliziertere Struktur zu, als die eines Nukleoproteids; es soll noch Lecithingruppen und Chlor enthalten. FRIEDENTHAL⁸⁾ teilt mit, daß man jedoch Enzympräparate gewinnen kann, welche keine Nukleinreaktionen, ja selbst keine Eiweißreaktionen mehr geben. Auch LAUDER BRUNTON und SUNDBERG⁹⁾ wiesen darauf hin, daß Eiweißreaktionen bei wirksamen Pepsinpräparaten fehlen können. Allerdings würde daraus allein gegen die Eiweißnatur des Enzyms noch nichts zu folgern sein. Die Meinung SACHAROFFS¹⁰⁾, daß Eisenverbindungen bei den proteolytischen Vorgängen eine wichtige Rolle spielen, wird durch nichts

1) NEUMEISTER, Zeitschr. Biolog., Bd. XII, p. 447 (1897). — 2) CL. FERMI, Centr. Bakt. (II), Bd. V, p. 24 (1899). — 3) C. EIJKMAN, Centr. Bakt. (I), Bd. XXIX, No. 22 (1901); (II), Bd. X, p. 531 (1903). — 4) VINES, Ann. of Bot., Vol. XVII, p. 237 (1903). — 5) v. WITTICH, Pflüg. Arch., Bd. II, p. 193 (1869); Bd. III, p. 339 (1870). — 6) PEKELHARING, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXII, p. 233 (1896); Bd. XXXV, p. 8 (1902). — 7) NENCKI u. SIEBER, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXII, p. 291 (1901); SCHOTTMOW-SIMANOWSKI, Arch. exp. Path., Bd. XXXIII, p. 336. — 8) FRIEDENTHAL, Centr. Physiol., 1901, p. 785; 1902, p. 1 (mit MIYAMOTA). — 9) LAUDER BRUNTON, Centr. Physiol., Bd. XVI, p. 201 (1902); SUNDBERG, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. IX, p. 318 (1885). Die Versuche von HERLITZKA (Atti Accad. Linc. [5], Vol. XIII, p. 51 [1904]) sind ebenfalls nicht entscheidend. — 10) N. SACHAROFF, Cent. Bakter. (I), Bd. XXIV, p. 661 (1898).

gestützt. Noch weniger ist vom Trypsin¹⁾ bezüglich seiner chemischen Natur bekannt. Das Gleiche gilt auch von den pflanzlichen Proteasen, selbst von ihrem bestbekannten Vertreter, dem Papain.

Die Wirkung der proteolytischen Enzyme ist außerordentlich groß. Nach PEKELHARING löst 0,001 mg Pepsin binnen einigen Stunden eine Fibrinflocke; nach PETIT²⁾ hydrolysiert Pepsin in 7 Stunden das 500 000fache seines Gewichtes an Fibrin. Chymosin setzt nach HAMMARSTEN die 400—800 000fache Menge Kasein um.

Die neueren messenden Methoden sind hinsichtlich der proteolytischen Enzyme noch vielfach nicht benutzt worden. Abgesehen von den älteren Versuchen³⁾ zur quantitativen Bestimmung der Pepsinwirkung ist besonders auf die viel angewendete Methode von METT⁴⁾ hinzuweisen, welcher gleiche mit koaguliertem Eiweiß gefüllte Kapillaren in die zu prüfenden Lösungen stellte und nach 10tägigem Stehen im Brutofen die Länge der abgeschmolzenen Stücke maß. Nach dem von METT und BORISSOW aufgestellten Erfahrungssatze verhalten sich unter sonst gleichen Verhältnissen die Verdauungsgeschwindigkeiten wie die Quadratwurzeln der Pepsinmengen, sobald die Konzentration der Pepsinlösung gering ist. SPRIGGS⁵⁾ maß die Geschwindigkeit der peptischen Eiweißverdauung durch die mittelst des OSTWALDSchen Instrumentes gemessene Verringerung der Viskosität des Verdauungsgemisches. Die Viskosität nimmt erst sehr rasch ab, dann immer langsamer und die Kurve des Verlaufes soll der Gleichung $y = -k(pt^2)^n$ entsprechen, wobei y die noch verminderungsfähige Viskosität, p die relative Stärke des Pepsins, t die Zeit in Stunden bedeutet. Die Menge des umgewandelten Eiweiß steigt nach KRÜGER⁶⁾ mit der angewendeten Pepsinmenge, jedoch nicht mit derselben proportional. Für die Wirkung des Trypsins auf Gelatine haben HENRI und LARGUIER DES BANCELS⁷⁾ gefunden, daß die elektrische Leitfähigkeit während der Verdauung fortwährend zunimmt; die Verlaufskurve nimmt an Steilheit sehr allmählich ab. Überhaupt sollen die Verhältnisse den Wirkungen der Kohlenhydratenzyme ganz analog sein, und man kann das Trypsinwirkungsgesetz durch den Ausdruck $K = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$ wiedergeben. Die peptonspaltende Wirkung des Erepsins kontrollierte VERNON⁸⁾ kolorimetrisch durch die Biuretreaktion. Die zur Spaltung einer bestimmten Peptonmenge nötige Zeit wird als umgekehrt proportional zur Fermentmenge angegeben.

1) Dieses erklärte LEVENE (Centr. Physiol., 1901, p. 285) für einen Eiweißstoff. — 2) PETIT, zit. bei NEUMEISTER, Lehrbuch, p. 176. — 3) Vgl. BRÜCKE, Wien. Akad., Bd. XXVII, p. 131 (1859); GRÜNHAGEN, Pflüg. Arch., Bd. V, p. 203 (1872). — 4) METTS Methode: Vgl. SAMOJLOFF, Arch. sc. biolog., Tome II, p. 699 (1894); E. SCHÜTZ u. H. HUPPERT, Pflüg. Arch., Bd. LXXX, p. 470 (1900); J. SCHÜTZ, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXX, p. 1 (1900); E. SCHÜTZ, *ibid.*, Bd. IX, p. 577; VERNON, Journ. of Physiol., Vol. XXVI, p. 405 (1901); J. KAUFMANN, Biochem. Centr., Bd. II, Ref. 815 (1904); MALFITANO, Compt. rend. soc. biol., Tome LVI, p. 33 (1904). — 5) SPRIGGS, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXV, p. 465 (1902); Journ. of Physiol., Vol. XXVIII, Heft 1/2 (1902). — Zur Pepsinbestimmung ferner: MACQUAIRE, Journ. pharm. chim. (6), Vol. XVI, p. 289 (1902); MEUNIER, *ibid.* (6), Vol. XIV, p. 555 (1901); H. W. BETTMANN u. J. H. SCHROEDER, Biochem. Centr., Bd. II, Ref. 814 (1903). — 6) F. KRÜGER, Zeitschr. Biol., Bd. XLI, p. 378 (1901). — 7) V. HENRI u. LARGUIER DES BANCELS, Compt. rend., Tome CXXXVI, p. 1088, 1581 (1903). — 8) H. M. VERNON, Journ. of Physiol., Vol. XXX, p. 330 (1903).

Bezüglich des Zeitgesetzes der Labwirkung hat FULD¹⁾ die sehr auffallende Beobachtung veröffentlicht, daß die Reaktionsgeschwindigkeit bis zum Ende konstant bleibt. Daß für die Abhängigkeit der Labungszeit von der Labkonzentration weitgehend proportionales Verhältnis obwaltet, ist eine auch von FULD wieder bestätigte ältere Erfahrung.

Darüber, daß das Temperaturoptimum für tierische und pflanzliche Proteasen etwa bei 37—40° C liegt, herrscht allgemeine Übereinstimmung. Doch wird von KLUG²⁾ für Magenpepsin schon bei 0° eine deutliche Wirkung angegeben, und CAMUS und GLEY³⁾ fanden das Chymosin bereits bei 10° wirksam. Bis zu 60° scheint beim Pepsin, Trypsin Ansteigen der Wirkung, allein unter schnellem Unwirksamwerden des Enzyms stattzufinden. Bei 80° wird Magenpepsin sofort zerstört; auch die Trypsinwirkung hört bei 75—80° auf. Papain wird bei 82° fast ganz vernichtet⁴⁾. Das Bakterienchymosin wird bei 63 bis 75° zerstört. Doch verträgt nach HANSEN das Chymosin des *Feigenmilchs* noch kurzes Aufkochen und das Labferment von *Micrococcus prodigiosus* wird nach GORINI⁵⁾ erst nach halbständigem Sieden zerstört. Trockene Hitze vertragen aber, wie A. SCHMIDT, SALKOWSKI⁶⁾ und andere Autoren fanden, die meisten proteolytischen Enzyme bis zu 100° unbeschadet; nach FERMI und PERNOSI⁷⁾ wird erst bei 160° trockenes Trypsin ganz unwirksam.

Unterstützung der Enzymwirkung durch die Gegenwart von Säuren oder Alkalien, d. h. Wasserstoffionen oder Hydroxylionen ist eine bei proteolytischen Enzymen sehr verbreitete Erscheinung. Doch gibt es Fälle, in welchen die Verdauung sowohl bei saurer, als neutraler, als alkalischer Reaktion vor sich geht. Die pflanzlichen Trypsine, auch das Papain, scheinen keine wesentliche Steigerung der Wirkung durch schwach saure oder schwach alkalische Reaktion im allgemeinen zu erfahren; ähnlich scheint nach CELAKOWSKY⁸⁾ die Reaktion des Vakuolensaftes in den Myxomycetenplasmodien einen wesentlichen Einfluß auf die Eiweißverdauung innerhalb der Vakuolen nicht zu besitzen. Sehr ausgesprochen ist der fördernde Einfluß von H-Ionen auf die Enzymwirkung beim Magenpepsin, welches seine optimale Wirkung bei einer Acidität = 0,2—0,4 Proz. HCl entfaltet, und in neutraler Lösung nur sehr wenig wirkt. Andere Säuren vermögen, wie vorauszusehen, die Salzsäure zu ersetzen, und es geht, trotz mancher Widersprüche in den diesbezüglichen Angaben⁹⁾, im allgemeinen die unterstützende Wirkung der elektrolytischen Dissoziation der Säure, d. h. der Konzentration an freien H⁺-Ionen parallel. Nach GREEN¹⁰⁾ zeigt sich aber auch für manche pflanzliche Trypsine ein begünstigender Einfluß auf die Enzym-

1) E. FULD, Hofmeisters Beitr., Bd. II, p. 169 (1902). Hier ausführliche Literaturangaben. — 2) F. KLUG, Pflüg. Arch., Bd. LX, p. 65 (1895). — 3) L. CAMUS u. GLEY, Compt. rend., Tome CXXV, p. 256 (1897). — 4) V. HARLAY, Journ. pharm. chim. (6), Vol. X, p. 105 (1899). — 5) GORINI, Centr. Bakt. (I), Bd. XII, p. 666. — 6) A. SCHMIDT, Centr. med. Wiss., 1876, No. 29; SALKOWSKI, Virch. Arch., Bd. LXX, p. 158. — 7) FERMI u. PERNOSI, Centr. Bakt., Bd. XV, p. 229 (1894). — 8) L. CELAKOWSKY jun., Flora, 1892, Ergbd., p. 237. — 9) LARIN, Biochem. Centr., 1903, Ref. 1043; HÜBNER, Fortschr. Mediz., Bd. XII, p. 163 (1894); M. HAHN, Virch. Arch., Bd. CXXXVII, p. 597 (1894); WROBLEWSKI, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXI, p. 1 (1895); STUTZER, Landw. Versuchstat., Bd. XXXVIII, p. 257 (1891); KLUG, Pflüg. Arch., Bd. LXV, p. 330 (1896); DISDIER, Journ. pharm. chim. (6), Vol. XVIII, p. 594 (1903). — 10) GREEN, Phil. Trans. roy. soc., Vol. CLXXVIII, p. 39 (1887); Ann. of Bot., Vol. VII, p. 112.

wirkung durch freie Säuren. Dahin gehören auch die Enzyme von *Nepenthes* und *Drosera*. Das Pankreastrepsin wird aber im Gegenteil schon durch sehr geringe Säuremengen in seiner Wirksamkeit gehemmt und entfaltet die beste Wirkung in schwach alkalischer Lösung = 0,2—0,4 Proz. Na_2CO_3 . Nach KANITZ¹⁾ ist die optimale Alkaleszenz $\frac{1}{70}$ bis $\frac{1}{200}$ normal in bezug auf OH-Ionen. Labenzym wirkt nach PFLEIDERER²⁾ am besten in saurer Lösung; es ist gegen schwache Alkaleszenz bereits recht empfindlich und wird nach LANGLEY³⁾ schon durch 1-proz. Sodalösung zerstört.

Bezüglich jener Stoffe, welche die fermentative Proteolyse ungünstig beeinflussen, existiert eine reiche Literatur, auf welche hier unmöglich näher eingegangen werden kann. Alkoholzusatz zum Verdauungsgemische hemmt [THIBAUT⁴⁾], auch wird Pepsin beim Stehen unter absolutem Alkohol langsam unwirksam. Praktisch wichtig ist, daß Äther, Chloroform nach den übereinstimmenden Angaben von LAURÉN, DUBS, FERMI, DELEZENNE, KAUFMANN⁵⁾ und anderer Autoren unzweifelhaft hemmend wirken; dem letztgenannten Autor zufolge hemmt 24stündige Einwirkung von Chloroformwasser eine 0,1-proz. Trypsinlösung noch deutlich und verhindert die Wirkung einer 0,02-proz. Lösung gänzlich. Toluol ist etwas weniger schädlich. Schädigung ist ferner bekannt von Thymol, manchen Alkaloiden, Formaldehyd, Blausäure, Terpenen, ätherischen Ölen, Anilinfarben⁶⁾. Daß eiweißfällende Protosplasmagifte, wie Sublimat etc., auf Proteolysen hemmend wirken, ebenso auf die Labwirkung⁷⁾, ist lange bekannt. Neutralsalze in größeren Konzentrationen wirken gleichfalls hemmend, wie mehrfach festgestellt wurde⁸⁾. Labenzym wird im Gegensatz zu anderen Enzymen durch 1 Proz. NaFl gehemmt [FREUDENREICH⁹⁾], doch hat NaFl 2 Proz. nach KAUFMANN auch auf Trypsinwirkung ausgesprochenen Einfluß. Schwermetallsalze hemmen die Proteolyse gleichfalls. Daß höhere Säure- und Alkalikonzentrationen proteolytische Enzymwirkungen hemmen und vernichten, wurde bereits hervorgehoben; nach NAGAYO¹⁰⁾ soll allerdings chemisch reines Na_2CO_3 das Pepsin nicht zerstören. Borsäure dürfte nur durch die hydrolytische Spaltung hemmende Wirkung besitzen. Die Wirkung der Erdalkalihydroxyde auf Trypsinverdauung wurde von DIETZE¹¹⁾ geprüft. Arsenite und Arsenate scheinen keinen nennens-

1) A. KANITZ, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXVII, p. 75 (1902). — 2) PFLEIDERER, Pflüg. Arch., Bd. LXVI, p. 605 (1897). — 3) LANGLEY, Journ. of Physiol., Vol. III, p. 259 (1883). — 4) THIBAUT, Journ. pharm. chim. (6), Tome XV, p. 5 (1902). — 5) LAURÉN, Chem. Centr., 1895, Bd. II, p. 1128; DUBS, ibid., 1894, Bd. II, p. 59; FERMI u. PERNOSI, Bakt. Centr., 1894, Bd. XV, p. 229; DELEZENNE u. POZERSKI, Compt. r. soc. biol. Tome LV, p. 690 (1903); KAUFMANN, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXIX, p. 434 (1903); BARTELS, Virch. Arch., Bd. CXXX, p. 497 (1893). J. A. GROBER, Pflügers Archiv, Bd. CIV, p. 109 (1904). — 6) Thymol: KAUFMANN, l. c. Alkaloide: WROBLEWSKI, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXI (1895). Formol: SAWAMURA, Agric. Coll. Tokyo, 1902, p. 265. Äther. Öle: SIMONS, Chem. Centr., 1897, Bd. II, p. 904. Anilinfarben: WINOGRADOW, Biochem. Centr., 1903, Ref. 471. Vgl. auch VINES, Ann. of Bot., Vol. XVII, p. 597 (1903). — 7) Über die Giftwirkung auf die Labgerinnung: BOKORNY, Chem.-Ztg., 1901, No. 1. — 8) PETERS, Dissert. Rostock, 1894 (Chymosin); F. KRÜGER, Biochem. Centr., 1903, Ref. 1044; NEUMEISTER, Lehrbuch d. phys. Ch. (1897), p. 245; WEITZEL, Arb. kais. Ges.-Amt., Bd. XIX, p. 126 (1902); MAYS, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXVIII, p. 495 (1903); J. SCHÜTZ, Hofmeisters Beitr., Bd. V, p. 406 (1904). Für Trypsin: H. R. WEISS, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XL, p. 480 (1903). — 9) FREUDENREICH, Kochs Jahresber., 1893, p. 291; ARTHUR u. HUBER, Compt. rend., Tome CXV, p. 839. — 10) NAGAYO, Centr. Physiol., Bd. VII, p. 499 (1893). — 11) DIETZE, Chem. Centr., 1902, Bd. I, p. 328.

werten Einfluß auf fermentative Proteolyse zu besitzen¹⁾. Hervorzuheben ist, daß Pankreastrypsin durch Pepsin-Salzsäure zerstört wird, aber nicht umgekehrt. Ähnlich verhält sich auch Papain zu Pepsin [HARLAY²⁾]. Papain und Pankreastrypsin zerstören einander aber nicht. Über Profermente oder Zymogene liegen für die Proteasen auf pflanzen- wie tierphysiologischem Gebiete Angaben vor. LANGLEY und EDKINS³⁾ gaben im Magensaft hungernder Tiere ein Pepsinogen an, welches im Gegensatz zum Pepsin gegen Alkalien widerstandsfähig ist; das Pepsinogen geht schon beim Stehen an der Luft, durch Säureeinfluß, besonders bei höherer Temperatur, leicht in Pepsin über. VINES⁴⁾ nahm für Nepenthes das Vorkommen eines Protrypsin an, weil Behandlung mit verdünnter Essigsäure die Wirkung des Glycerinextraktes aus den Kannen sehr steigert. Über das Protrypsin der Pankreasdrüse existiert eine reiche Literatur⁵⁾. Noch mehr Interesse hat dieser Gegenstand erregt, seit PAWLOW nachgewiesen hat, daß die Verwandlung des Protrypsin in Trypsin durch ein Ferment, die Enterokinase, beeinflußt wird, welches gleichsam das „Ferment eines Fermentes“ darstellt⁶⁾.

Die verschiedenen Theorien über die Wirkungsweise der proteolytischen Enzyme haben kaum mehr ein aktuelles Interesse, und tatsächlich ist über die Natur des Vorganges nicht das mindeste sicher bekannt. Wir haben aber Grund genug, an der Ansicht festzuhalten, daß es sich (zum mindesten weitaus überwiegend) um hydrolytische Wirkungen und um katalytische Beschleunigung solcher Wirkungen handelt, wenn man auch einräumen muß, daß diese Anschauung noch näherer Begründung in manchen Punkten bedarf. Daß die Wirkungen zweier gleichzeitig anwesender Enzyme sich nicht einfach summieren müssen, zeigt die bemerkenswerte Beobachtung von FISCHER und ABDERHALDEN⁷⁾, wonach bei der kombinierten Wirkung von Pepsinsalzsäure und Pankreasenzym eine stärkere Hydrolyse eintritt, als bei Trypsin allein.

Man hat von verschiedenen Seiten in Betracht gezogen, daß dasselbe Enzym eventuell zwei verschiedene Wirkungen entfalten könne. So kamen NENCKI und SIEBER, ferner PAWLOW und PARASTSCHUK⁸⁾ zur Ansicht, daß Magenpepsinwirkung und Magenlabwirkung Wirkungen desselben Enzyms seien, und VERNON⁹⁾ hat Ähnliches für die tryptische und labende Wirkung des Pankreassekretes behauptet.

1) SCHÄFER, Verhandl. Würzburger ph.-med. Soc., 1872, p. 238. — 2) V. HARLAY, Journ. pharm. chim. (6), Tome XI, p. 466 (1909). — 3) LANGLEY u. EDKINS, Journ. of Physiol., Vol. VII, p. 371 (1886); CHAPOTEAUT, Compt rend., Tome XCIV, p. 1722 (1882); PODWYSSOTZKI, Pflüg. Arch., Bd. XXXIX, p. 62 (1886); EBSTEIN u. GRÜTZNER, ibid., Bd. VIII, p. 143 (1874). — 4) VINES, Journ. Linn. Soc., Vol. XV, p. 427 (1877); Ann. of Bot., Vol. XI (1897); HOPPE-SEYLER, Pflüg. Arch., Bd. XIV, p. 396 (1877) bemühte sich vergeblich bei Drosera ein Trypsinogen nachzuweisen. — 5) HEIDENHAIN, zit. bei HOPPE-SEYLER, Lehrbuch d. ph. Ch., p. 261; PODOLINSKI, Pflüg. Arch., Bd. X, p. 557; Bd. XIII, p. 422; WEISS, Virch. Arch., Bd. LXVIII, p. 413; VERNON, Journ. of Physiol., Vol. XXVIII, p. 448 (1902); E. HEKMA, Journ. phys. et. path. gén., 1904, No. 1; Arch. Anat. Physiol., 1904, p. 343. Labzymogen: HAMMARSTEN, Lehrb. d. ph. Ch. (1896), p. 154; GRÜTZNER, Pflüg. Arch., Bd. XVI, p. 118 (1878); G. LÖRCHER, ibid., Bd. LXIX, p. 183 (1898). — 6) Literatur zusammengestellt bei COHNHEIM, Biochem. Centr., 1903, p. 170. Ferner PODIELSKI, Centr. Physiol., 1903, Heft 3. — 7) E. FISCHER u. E. ABDERHALDEN, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XL, p. 215 (1903). — 8) NENCKI u. SIEBER, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXII, p. 311 (1901); J. P. PAWLOW u. S. W. PARASTSCHUK, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XLII, p. 415 (1904). — 9) VERNON, Journ. of Physiol., Bd. XXIX, p. 302 (1903).

§ 7.

Hinweis auf qualitative und quantitative Methoden.

Die wichtigsten qualitativen Erkennungsreaktionen für Eiweißstoffe: Xanthoproteinreaktion, Biuretprobe, MILLONsche Reaktion, Alkaloidreaktionen etc. finden sich bereits im Texte der vorhergegangenen Paragraphen erwähnt und in ihrer Bedeutung gewürdigt. Modifikationen der Biuretprobe hat SCHAER¹⁾ in jüngster Zeit besprochen. HOFMEISTER²⁾ hat gezeigt, daß sie eine der empfindlichsten Eiweißproben ist. Auch die Tanninfällung gehört zu den empfindlichsten Eiweißreaktionen. Äußerst empfindliche Fällungsproben sind eine Reihe von Modifikationen der Sublimat-Eiweißfällung³⁾. Verwendet werden auch 2—5 Proz. Trichloressigsäure [OBERMAYER⁴⁾], Asaprol (α -monosulfosaures β -Naphtholcalcium) [RIEGLER⁵⁾], Sulfosalicylsäure [R. STEIN, G. KOCH⁶⁾], Uranacetat [KOWALEWSKI⁷⁾]; Goldchlorid und Ameisensäure gibt purpurrote Färbung [AXENFELD⁸⁾]; Fällung mit xanthogensauren Salzen [ZÖLLER⁹⁾]; violette Farbenreaktion mit aromatischen Aldehyden, Eisensulfat und verdünnter Schwefelsäure [C. REICHL¹⁰⁾]. Eiweißstoffe werden durch Alkalipersulfate gefällt¹¹⁾. Nach den Beobachtungen von TSVETT¹²⁾ sind manche Eiweißstoffe in konzentrierten Lösungen von Resorcin, Brenzkatechin oder Phenol quellbar, selbst bis zur Verflüssigung.

Zum mikroskopischen Nachweise von Eiweiß kann man sich, wie es bereits SACHS tat, und wie ich selbst vielfach vorteilhaft fand, der Biuretprobe bedienen¹³⁾; die MILLONsche, sowie die RASPAILsche Probe sind ebenfalls häufig angewendete mikrochemische Eiweißreaktionen. Die vielen Anilinfarbentinktionen der Histologie sind zum größten Teile gleichfalls Eiweißreaktionen, und HEIDENHAIN¹⁴⁾ hat zuletzt eingehend die chemische Seite der Färbung und Fällung von Proteiden durch Anilinfarbstoffe erörtert. Es wurde ferner auch die Ferrocyanalkali-Essigsäurefällung (mit nachfolgender Eisenbehandlung) zum mikroskopischen Eiweißnachweis herangezogen [ZACHARIAS, O. LOEW¹⁵⁾]. Die von KRASSER¹⁶⁾ angegebene Rotfärbung von Alloxan ist für Eiweiß nicht beweisend. DE WÈVRE¹⁷⁾ hat die mikroskopischen Methoden zum Proteinnachweis eingehender kritisch behandelt.

1) E. SCHAER, Zeitschr. analyt. Ch., Bd. XLII, p. 51 (1903). — 2) F. HOFMEISTER, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. IV, p. 257 (1880); SCHMIDT-MÜHLHEIM, Dubois Arch., 1879, p. 42. — 3) SPIEGLER, Ber. chem. Ges., Bd. XXV, p. 375 (1892); JOLLES, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXI, p. 306 (1895). — 4) OBERMAYER, Wien. med. Jahrbüch., 1888, p. 375. — 5) RIEGLER, Chem. Centr., 1895, Bd. I, p. 362, 1083; 1896, Bd. I, p. 332. — 6) G. KOCH, Chem. C., 1889, Bd. II, p. 703; Jahresber. Agr.-Chem., 1889, p. 490; R. STEIN, Chem. C., 1898, Bd. I, p. 225; PRAUM, ibid., 1901, Bd. II, p. 322; G. KOCH, ibid., p. 45; BOURCEAU, C. r. soc. biol., 1897, p. 317. — 7) KOWALEWSKI, Zeitschr. analyt. Ch., Bd. XXIV, p. 551 (1886). — 8) AXENFELD, Ber. chem. Ges., Bd. XIX, Ref. 186 (1886). — 9) Ph. ZÖLLER, Ber. chem. Ges., Bd. XIII, p. 1062 (1880). — 10) C. REICHL, Monatsh. Chem., Bd. XI, p. 155 (1890). — 11) C. STRZYZOWSKI, Chem. Centr., 1899, Bd. I, p. 151. — 12) TSVETT, Compt. rend., Tome CXXIX, p. 551 (1899). — 13) Vgl. auch SZYMANSKI, Landw. Versuchstat., Bd. XXXIII, p. 229 (1886). — 14) M. HEIDENHAIN, Pflüg. Arch., Bd. XC, p. 115 (1902); Münchn. med. Wochenschr., Bd. XLIX, p. 437 (1902); A. FISCHER (Fixierung und Färbung des Protoplasmas, 1900), hat wohl etwas einseitig die Bedeutung der Adsorption für die histologischen Färbungen in den Vordergrund gestellt. Über Methylenblau: GÉNEAU DE LAMARLIÈRE, Bot. Centr., Bd. XCIII, p. 401 (1903). — 15) E. ZACHARIAS, Bot. Ztg., 1883, p. 209; O. LOEW, ibid., 1884, p. 273. (Vorheriges Quellenlassen in KOH). — 16) F. KRASSER, Sitz.-Ber. Wien. Akad., Bd. XCIV (I), p. 118 (1886). — 17) A. DE WÈVRE, Bull. soc. belg. Micr., 1893/94, Tome XX, p. 91.

Die quantitativen Methoden der Eiweißchemie sind zum großen Teil noch wenig ausgebildet. Hier können nur Andeutungen gegeben werden; nähere Details sind in den Handbüchern der physiologischen Chemie einzusehen. Die Gesamteiweißbestimmung wird in der Praxis sehr häufig durch die Bestimmung des Gesamt-N des Materials nach KJELDAHL ersetzt; aus der ermittelten Zahl berechnet man durch Multiplikation mit 6,25 das „Rohprotein“. Der Faktor bezieht sich auf einen N-Gehalt des Eiweiß von 16 Proz.; da dies vielfach nicht nur ungenau, sondern mit erheblichem Fehler verbunden ist, und zudem große Mengen von Nicht-eiweißstoffen als Eiweiß mitbestimmt werden, sinkt der Wert dieser Methode häufig auf Null herab. Der in Wasser oder Salzlösungen lösliche Teil der Proteine läßt sich nach F. HOFMEISTER¹⁾ quantitativ durch Kochen mit Bleihydroxyd oder noch besser mit Natriumacetat und FeCl_3 ausfällen; man kann ferner die Koagulation in eben essigsaurer Lösung verwenden, oder wie das häufig für Pflanzenuntersuchungen angewendete STUTZERSche Verfahren²⁾ es tut, mit $\text{Cu}(\text{OH})_2$ fällen. Bei Gegenwart von viel Alkaliphosphat empfiehlt sich nach STUTZER bei letzterem Vorgange Zusatz von Alaun. Albumosen und Peptone werden hierbei nicht mitbestimmt, oder erstere nur teilweise. Uranacetat fällt nach SCHJERNING³⁾ auch die Albumosen mit. Ist man gezwungen, zur Lösung der in Wasser und Salzlösungen unlöslichen Proteide stärkere Agentien (NaOH , Säuren) anzuwenden, so besteht bereits die Gefahr eines Fehlers durch Eiweißhydrolyse. Phosphorwolframsäure fällt zwar in saurer Lösung auch Albumosen und Peptone mit, jedoch nebst dem Diaminosäuren und Histidin. Man hat auch die Pepsinverdauung zur Bestimmung des „unverdaulichen“ und „verdaulichen“ Protein herangezogen; es wird jedoch noch eingehender Prüfung bedürfen, inwieweit diese Untersuchungsmethode dem heutigen Stande der Eiweißchemie entspricht.

§ 8.

Einteilung der Eiweißkörper und spezielle Betrachtung der einzelnen Gruppen.

Bei dem raschen Fortschreiten der Eiweißchemie läßt sich eine Übersicht über die bisher bekannten Proteinsubstanzen nur provisorisch geben, und es ist leicht möglich, daß in naher Zeit eine bessere Kenntnis von den Abbauprodukten: Albumosen, Peptonen und Aminosäuren und deren quantitativen Verhältnissen auf manchen Gebieten einen großen Umschwung in der Auffassung herbeiführen wird.

Eine natürliche Gruppe von Eiweißstoffen scheinen die durch zahlreiche zoochemische Untersuchungen wohlbekannten beiden Klassen der Albumine und Globuline zu bilden, welche man als „genuine“ Eiweißkörper: Euproteine zusammenfassen kann. Sie fehlen den Pflanzenzellen ebensowenig wie den Tierzellen, sind jedoch auf botanischer Seite

1) F. HOFMEISTER, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. II, p. 288 (1878); Bd. IV, p. 263. Vgl. auch SESTINI, Landw. Versuchstat. Bd. XXIII, p. 305 (1879) (Bleizucker). — 2) A. STUTZER, Journ. f. Landwirtsch., Bd. XXVIII, p. 103; Bd. XXIX, p. 473 (1881); Ber. chem. Ges., Bd. XIX, Ref. 185 (1886); FASSENDER, *ibid.*, 1880, p. 1821; J. KÖNIG, Untersuch. landw. wicht. Stoffe, 2. Aufl. (1898), p. 196. Vgl. auch L. BEULAYGUE, Compt. rend., Tome CXXXVIII, p. 701 (1904). — 3) H. SCHJERNING, Zeitschr. analyt. Ch., Bd. XXXIX, p. 633 (1900).

noch sehr wenig untersucht worden. Eine zweite, dem Pflanzenreiche anscheinend eigentümliche Gruppe stellen die durch RITTHAUSENS Arbeiten näher bekannt gewordenen alkohollöslichen Samenproteine des Klebers dar, die einige Albumosencharakter hervortreten lassen. Man kann ihnen den von RITTHAUSEN herrührenden Namen „Gliadin“ als Gruppenbezeichnung geben oder sie „Proteoside“ nennen. Eine dritte Gruppe wird von den im Tier- und Pflanzenreiche weit verbreiteten Reserveeiweißstoffen gebildet, deren Repräsentant das Kasein ist, welche sich durch ihren Säurecharakter und Phosphorgehalt auszeichnen. Sie werden meist als Nukleoalbumine, Vitelline benannt. Da sie den Globulinen ähnlich sind, könnte auch der Name Phosphorglobuline gewählt werden. Als vierte und fünfte Gruppe sind die bisher ausschließlich aus dem Tierreiche bekannten, durch basische Eigenschaften und meist hohen Diamino-N-Gehalt ausgezeichneten Gruppen der Protamine und Histone anzuschließen, welche fast sicher auch im Pflanzenreiche (Spermatozoiden!) noch gefunden werden dürften.

Mit HOPPE-SEYLER können wir diesen genuinen Proteinstoffen die zusammengesetzten Eiweißverbindungen als Proteide anreihen. Sie zeichnen sich durch die Anfügung mehrerer bis zahlreicher oft hoch zusammengesetzter Gruppen aus, welche dem Eiweißkomplex sonst nicht eigen sind (Purin-, Pyrimidin-, Pentosenreste). KOSSEL nennt solche Gruppen „prothetische“. Von den Proteiden sind die Nukleoproteide auch im Pflanzenreiche als Bestandteile des Zellkerns wohlbekannt, und von den Glykoproteiden, zu welchen das tierische Mucin zählt, ist wenigstens ein Repräsentant in den Dioscoreaknollen durch ISHII nachgewiesen worden.

Um die Einteilung der Eiweißkörper haben sich außer HOPPE-SEYLER und KOSSEL in neuester Zeit noch besonders NEUMEISTER, WROBLEWSKI, CHITTENDEN und F. HOFMEISTER¹⁾ verdient gemacht.

I. Die Euproteine.

Albumine und Globuline, welche so viele Eigenschaften miteinander teilen, daß sie eine gemeinsame Behandlung finden können, pflegen auch im lebenden Organismus meist vergesellschaftet vorzukommen, da sie in den verdünnten Salzlösungen der Zellflüssigkeiten beide gut löslich sind. Sie enthalten nie Phosphor, geben alle typischen Fällungs- und Farbenreaktionen der Eiweißstoffe, liefern stets viel mehr Monamino-N als Diamino-N und sind in Alkohol unlöslich²⁾. Durch Dialyse lassen sich beide Gruppen aus ihren Gemischen leicht trennen, da nach erfolgtem Ausdialysieren der Salze die Globuline gefällt werden, während die Albumine in Lösung bleiben.

Pflanzliche Albumine sind noch wenig studiert, am besten das Leukosin der Getreidesamen, welches CHITTENDEN und OSBORNE näher beschrieben. Neben Globulin ist auch im Frühjahrssaft des Phloëms der Bäume reichlich (nach eigenen Erfahrungen) Albumin vorhanden, über welches jedoch nähere Untersuchungen fehlen. Die tierischen Albumine sind anscheinend alle kristallisierbar bei langsamem

1) NEUMEISTER, Lehrbuch, I. c.; A. WROBLEWSKI, Centr. Physiol., Bd. XI, p. 306 (1897); Ber. chem. Ges., Bd. XXX, p. 3045 (1897); CHITTENDEN, Centr. Physiol., Bd. XI, p. 497 (1897); F. HOFMEISTER, Ergebnisse d. Physiol., I. c. (1902), p. 794. Auch D. PRIANISCHNIKOW, Landw. Versuchstat., Bd. LX, p. 15 (1904). — 2) Über Differenzen zwischen Globulinen und Albuminen bezüglich der Ausfällung mit Alkohol: M. CHR. TEBB, Journ. of Physiol., Vol. XXX, p. 25 (1904).

Aussalzen mit Ammonsulfat und schwach saurer Reaktion. Nach OSBORNE und VORHEES ist das Weizenleukosin durch Sättigen der Lösung mit NaCl oder Bittersalz leichter fällbar als tierisches Albumin. Alle Albumine werden aber durch zwei Drittel bis ganz gesättigte $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lösung gefällt. Die Globuline fallen schon bei Halbsättigung aus, worauf J. POHL¹⁾ sein Trennungungsverfahren gegründet hat. Weizenleukosin koaguliert bei 52°, Ovalbumin etwas höher. Die scharfe Scheidung der Globuline von den Albuminen durch ihre Unlöslichkeit in salzfreiem Wasser hat zuerst HOPPE-SEYLER durchgeführt. Im Pflanzenreiche bemühte sich dessen Schüler WEYL²⁾, die Existenz der Globulinen nachzuweisen; doch gehört wohl der größte Teil der von WEYL, sowie der von CHITTENDEN und OSBORNE als Globuline angesprochenen pflanzlichen Eiweißstoffe zu den Vitellinen. In verdünnten Salzlösungen sind Globuline wie Albumine gut löslich; man kann die Globuline sowohl durch Halbsättigung mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (POHL) als durch Sättigung mit MgSO_4 [HAMMARSTEN³⁾] zur Abscheidung bringen. STARKE⁴⁾ hat in neuerer Zeit versucht, die Globuline als Alkali-Albuminverbindungen hinzustellen; dies ist jedoch nach den Untersuchungen von WOLFF⁵⁾ nicht berechtigt. In jüngster Zeit hat MOLL⁶⁾ in POHLs Laboratorium gezeigt, daß Serumalbumin durch die Einwirkung von sehr verdünnten Alkalien in Globulin überzuführen ist. Vielleicht wird hierbei das Albumin in gewissem Grade hydrolysiert. Übrigens ist diese interessante Frage noch nicht abschließend bearbeitet.

II. Die Nukleoalbumine und Vitelline (Phytovitelline).

Die Nukleoalbumine (französische Autoren benutzen diese Benennung für die Nukleoproteide) sind von hoher biologischer Bedeutung, indem sie die in Tier- und Pflanzenreich typisch vorkommenden Reserveeiweißvorräte bilden und sowohl im Dotter der Fisch- und Vogeleier, in der Säugetiermilch, als im Reserveprotein der Pflanzensamen für den jungen heranwachsenden Organismus die wichtigste N-haltige Nahrung darbieten. Schon VOGEL und BRACONNOT⁷⁾ verglichen die Eiweißstoffe der Samen mit dem Käsestoff der Milch und später adoptierte auch LIEBIG die Bezeichnung Pflanzenkasein hierfür. In neuerer Zeit wurde diese Verwandtschaft von WEYL²⁾ nicht anerkannt, welcher vielmehr die Samenproteine wegen ihres Mangels an Phosphor und ihrer Salzlöslichkeit den tierischen Globulinen anreichte. Auch CHITTENDEN und OSBORNE rechneten die Reserveproteine der Samen zu den Globulinen. Daß jedoch die Phytovitelline, wie WEYL die Reserveeiweißstoffe der Samen zu nennen vorschlug, wirklich unter die phosphorhaltigen Nukleoalbumine einzureihen sind, ist sehr wahrscheinlich geworden, seit WIMAN⁸⁾ wenigstens für das Legumin nachgewiesen hat, daß es stets Phosphor enthält und bei der Pepsinverdauung ein phosphorhaltiges „Pseudonuklein“ liefert. Die Nukleoalbumine sind von den komplexen Nukleoproteiden dadurch, daß letztere allein die prosthetischen Xanthin-

1) J. POHL, Arch. exp. Path., Bd. XX, p. 426 (1886). — 2) Th. WEYL, Pflüg. Arch., Bd. XII (1875); Zeitschr. physiol. Chem., Bd. I, p. 72 (1877); HOPPE-SEYLER, med.-chem. Untersn. (1867), p. 219. — 3) O. HAMMARSTEN, Zeitschr. phys. Chem., Bd. VIII, p. 467. — 4) J. STARKE, Zeitschr. Biolog., Bd. XI, p. 419, 494 (1900). — 5) L. K. WOLFF u. A. SMITS, ibid., Bd. XLI, p. 437 (1901). — 6) L. MOLL, Hofmeist. Beitr., Bd. IV, p. 563 (1904). — 7) VOGEL, Schweig. Journ., Bd. XX, p. 59 (1817); H. BRACONNOT, Ann. phys. chim. (2), Tome XLIII, p. 337 (1830). — 8) A. WIMAN, Malys Jahresber., Bd. XXVII, p. 21 (1897).

basen-, Pentosenreste enthalten, leicht scharf abzutrennen; doch muß noch die Zukunft lehren, inwiefern Beziehungen zu den Nukleinen in irgend einer Hinsicht vorhanden sind. Daß es auch komplizierte Nukleoalbumine gibt, lehrt die Erfahrung WALTERS¹⁾, wonach das Ichthulin der Karpfeneier Kohlenhydratreste enthält.

Alle Nukleoalbumine sind in Wasser wenig löslich, in Salzlösungen leicht löslich und können mit NaCl, MgSO₄ und (NH₄)₂ SO₄ ausgesalzen werden. OSBORNE und HARRIS²⁾ haben für das Edestin des Hanfsamens die Löslichkeit in Salzen ausführlich untersucht. Die Koagulationstemperatur liegt für die Phytovitelline³⁾ meist hoch (70—100°) und ist nicht selten unscharf. Das Milchkasein sowohl wie die tierischen Vitelline und die Phytovitelline sind ausgesprochene Säuren; auch die Phytovitelline werden durch Säuren gefällt und bilden leicht Salze, welche oft schön kristallisieren. So stellte SCHMIEDEBERG⁴⁾ das Magnesiumsalz des Bertholletia-Edestins her. Wie PALLADIN⁵⁾ nachwies, wurden von WEYL und anderen Forschern die Kalksalze der Phytovitelline früher irrtümlich als besondere Eiweißstoffe: „Pflanzenmyosin“ beschrieben. Die sauren Eigenschaften des Milchkaseins haben LAQUEUR und SACKUR⁶⁾ eingehend studiert. Die Kaseinsalze sind in wässriger Lösung nach diesen Autoren hydrolytisch gespalten. Das Kasein ist mindestens eine vierbasische Säure. Beim Trocknen bei 100° wird es bereits gespalten. Es ist übrigens noch nicht sicher, ob das Milchkasein einen einheitlichen Eiweißkörper repräsentiert. Wie zuerst LUBAWIN⁷⁾ nachgewiesen hat, wird bei der Pepsin-HCl-Hydrolyse aus dem Kasein neben Albumosen ein resistenterer phosphorhaltiger Komplex gebildet: Pseudo- oder Paranuklein, welcher schließlich weiter unter Bildung von Phosphorsäure zerfällt. SALKOWSKI⁸⁾ hat aus dem Pseudonuklein die phosphorhaltige Paranukleinsäure dargestellt, welche darin als Eiweißverbindung angenommen wird. Pseudonuklein spaltet, mit Alkali behandelt, sehr leicht H₃PO₄ ab. Aus Eidotter wurde Paranukleinsäure von LEVENE und ALSBERG⁹⁾ gewonnen. Nach WIMAN zeigt auch das Legumin ein analoges Verhalten zu Pepsinsalzsäure. Kasein gibt bei der Hydrolyse wie ALEXANDER nachwies, keine Heteroalbumose und reichlich Protoalbumose. Die Phytovitelline sind in dieser Hinsicht noch nicht genau genug untersucht. Nach HAUSMANNs Feststellungen enthält Hanfedestin mehr Diamino-N als das Milchkasein. Der Phosphorgehalt des Legumin (0,35 Proz.) ist annähernd derselbe wie der des (außer dem eisenhaltigen) Ichthulin (0,43), aber viel kleiner als der P₂O₅-Gehalt

1) WALTER, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XV, p. 477; LEVENE, *ibid.*, Bd. XXXII, p. 281 (1901). — 2) TH. B. OSBORNE u. J. F. HARRIS, Biochem. Centr., Bd. II, Ref. 465 (1904). — 3) Vgl. die Zusammenstellung in V. GRIESSMAYER, Die Proteide der Getreidesamen etc. (1897). — 4) SCHMIEDEBERG, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. I, p. 205 (1877). Ferner DRECHSEL, Journ. prakt. Chem., Bd. XIX, p. 331 (1879); GRÜBLER, *ibid.*, Bd. XXIII, p. 97 (1881). — 5) PALLADIN, Zeitschr. Biolog., Bd. XXXI, p. 191 (1895). — 6) LAQUEUR u. SACKUR, Hofmeisters Beitr., Bd. III, p. 184 (1903). Über das Kasein ist in neuester Zeit eine zusammenfassende Darstellung von R. W. RAUDNITZ (Ergebn. Physiologie, 2. Jahrg., Bd. I, p. 217 [1904]) geliefert worden. Über Eidottervitellin: TH. B. OSBORNE u. G. F. CAMPBELL, Journ. Americ. Chem. Soc., Vol. XXII, p. 413 (1900). — 7) LUBAWIN, Hoppe-Seylers med.-chem. Unters. (1871), p. 463; Ber. chem. Ges., Bd. X, p. 2237 (1877); SEBELIEN, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XX, p. 443 (1894); MORACZEWSKI, *ibid.*, p. 28; SALKOWSKI, Pflüg. Arch., Bd. LXIII, p. 401 (1896); WROBLEWSKI, Chem. C., 1895, Bd. I, p. 229. — 8) E. SALKOWSKI, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXII, p. 245 (1901). — 9) LEVENE u. ALSBERG, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXI, p. 543 (1901).

des Milchkasein (0,85 Proz. P). Labenzym wirkt nach NEUMEISTER¹⁾, welcher den Angaben von PETERS widerspricht, nur auf Milchkasein und nicht auf Phytovitelline ein. Die Phytovitelline erinnern durch die rein rote Biuretprobe und die Löslichkeit des Salpetersäureniederschlages in der Wärme an das Verhalten der Albumosen.

III. Die alkohollöslichen Samenproteine.

In den Pflanzensamen, besonders bei Gramineen verbreitet, findet sich eine eigentümliche Gruppe von Eiweißstoffen, welche sich durch ihre hochgradige Löslichkeit in starkem Alkohol sehr auszeichnen. Sie sind ein Hauptbestandteil des Getreideklebers, in welchem bereits 1820 TADDEI²⁾ einen alkohollöslichen Anteil als „Gliadin“ von dem alkoholunlöslichen „Zymom“ unterschied. LINK³⁾ hob die Ähnlichkeit des Klebers mit Eiweiß hervor, und in der Folge wurde der Kleber häufig mit dem tierischen Leim verglichen, und BERZELIUS⁴⁾ wie andere Chemiker sprachen von Pflanzenleim. Bisher hat sich aber kein Anhaltspunkt für eine nähere Verwandtschaft des tierischen Glutin mit den alkohollöslichen Pflanzenproteinen ergeben. Die in Rede stehenden Substanzen, die man auch als „Gliadine“ bezeichnen kann, sind leichter löslich in 70–80proz. Alkohol als in Wasser, besonders bei Gegenwart von Salzen; in absolutem Alkohol jedoch unlöslich. Ihre opaleszente wässrige Lösung ist durch Kochsalz fällbar. Das „Zein“ aus Mais ist nach OSBORNE gegen die Einwirkung verdünnter Alkalien resistent; es geht beim Erwärmen mit Wasser oder sehr schwachem Alkohol in eine unlösliche Modifikation über. Die Eiweißreaktionen sind die gewöhnlichen. Zein enthält nach HENDERSON⁵⁾ sehr viel Ammoniak-N (21,1 Proz.). PICK⁶⁾ vermutet, daß nähere Beziehungen zwischen den Gliadinen und Protalbumosen bestehen.

IV. Histone und Protamine.

Als Histone wird eine Gruppe tierischer Eiweißstoffe von ausgeprägt basischem Charakter zusammengefaßt, welche, an verschiedene Stoffe (Nuklein, Hämatin) gebunden, sehr verbreitet vorkommen. Da sie gewiß noch im Pflanzenreiche nachzuweisen sein werden, seien ihre wichtigsten Merkmale kurz angeführt, die besonders an dem Histon aus dem Zellkernprotein der Erythrocyten der Gans [KOSSEL 1884⁷⁾] und dem Histon aus dem Thymus-nukleoprotein [LILIENFELD⁸⁾], ferner an dem Globin, dem Paarling des Hämatins im Hämoglobin [FR. N. SCHULZ⁹⁾], studiert wurden.

Die in Wasser leichtlöslichen Histone koagulieren nur aus salzhaltigem Wasser; sie sind durch Ammonsulfat und Bittersalz aussalzbar; bei Gegenwart von Ammonsalz werden sie durch Ammoniak ge-

1) NEUMEISTER, Lehrbuch, I. c., p. 242; R. PETERS, Dissert. Rostock, 1894. — 2) TADDEI, Annals of Philos., May 1820; Schweigg. Journ. Bd. XXIX, p. 514 (1820). — 3) H. F. LINK, Schweigg. Journ., Bd. XIV, p. 294 (1815). — 4) BERZELIUS, Pogg. Ann., Bd. X, p. 247 (1827). — 5) Y. HENDERSON, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXIX, p. 47 (1899). — 6) E. P. PICK, ibid., Bd. XXVIII, p. 253 (1899). — 7) A. KOSSEL, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. VIII, p. 511 (1884). — 8) LILIENFELD, ibid., Bd. XVIII, p. 473 (1893); HUISKAMP, ibid., Bd. XXXII, p. 145 (1901); Bd. XXXIV, p. 32 (1901); E. ABDERHALDEN u. P. RONA, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XLII, p. 278 (1904); F. MALENGREAU, La Cellule, Tome XXI, Heft 1 (1904); C. Foà, Atti Accad. Linc. Vol. XIII, p. 414 (1904). — 9) FR. N. SCHULZ, ibid., Bd. XXIV, p. 449 (1898). Über das Scombron: BANG, ibid., Bd. XXVII, p. 463 (1899).

fällt. Die Alkaloidreaktionen gelingen schon in neutraler Lösung. Die Biuretprobe ist violett. MILLONS Probe fällt sehr schwach aus, die α -Naphtholreaktion negativ. Der Gehalt an N ist sehr groß: Über 18 Proz., beim Scombron 19.79 Proz. Die meisten enthalten sehr viel Diaminostickstoff. Nach den Erfahrungen von ABDERHALDEN und RONA über die Hydrolyse von Thymushiston ist der Aufbau dieser Substanz ebenso kompliziert, wie die Struktur anderer Eiweißstoffe.

Protamine sind eine Reihe merkwürdiger Eiweißstoffe aus Fischsperma, deren erster Vertreter von MIESCHER¹⁾ 1874 im Lachssperma gefunden wurde. KOSSEL²⁾ hat sich um die nähere Kenntnis der Protamine sehr verdient gemacht. Vielleicht könnten ähnliche Substanzen noch in pflanzlichen Spermatozoiden nachgewiesen werden. Die Protamine sind aus ihrer wässrigen Lösung mit NaCl oder $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ aussalzbar, beim Erhitzen koagulieren sie nicht, mit Säuren bilden sie gutkristallisierende Salze; sie sind schwefelfrei. Man erhält bei den Protaminen die Eiweißfällungen mit Schwermetallsalzen, die Alkaloidreaktionen (meist sogar in alkalischer Lösung), ferner die Biuretprobe; MILLONS und ADAMKIEWICZ-HOPKINS Reaktion fallen negativ aus. Für das Sturinsulfat ermittelte KOSSEL als Minimalformel $\text{C}_{30}\text{H}_{57}\text{N}_{17}\text{O}_6$; es enthält 25 Proz. Stickstoff. Vom Stickstoff ist der allergrößte Teil (über 90 Proz.) Diaminostickstoff. Dementsprechend entstehen bei der Hydrolyse reichlich Lysin, Arginin und Histidin. KOSSEL³⁾ hat jedoch bei der Hydrolyse einer Reihe von Protaminen auch die verschiedensten Monaminosäuren erhalten, so daß der Aufbau der Protamine nicht so einfach sein dürfte, wie früher von KOSSEL und anderen Forschern angenommen worden war.

RUPPEL⁴⁾ fand in Tuberkelbazillen einen an Nuklein gebundenen Eiweißstoff, das Tuberkulosamin, welches vielleicht ein Protamin ist.

Zur Darstellung der Protamine zog KOSSEL nach Erschöpfung des Materials mit Alkohol dasselbe mit verdünnter Schwefelsäure aus, fällte das Protaminsulfat aus seiner Lösung mit Alkohol, löste den Niederschlag in Wasser und fällte mit Natriumpikrat aus. Nach Zusatz von Schwefelsäure zur Zerlegung des Pikrates wurde mit Äther die Pikrinsäure ausgeschüttelt und das reine Protaminsulfat gewonnen.

V. Die Glukoproteide.

Die als „Glukoproteide“ zusammengefaßten tierischen Eiweißstoffe sind reichlich in allen tierischen Schleimabsonderungen vorhanden, und die Mucine der Schleimsekrete repräsentieren typische Glukoproteide. Selbst verdünnte wässrige Lösungen zeigen noch die starke Viskosität. Beim Kochen mit Säuren spalten alle Glukoproteide viel Kohlenhydratgruppen ab. Da neuerdings von ISHII ein Mucin aus Dioscoreaknollen angegeben wurde, wäre nach einschlägigen Befunden noch weiter zu suchen, und u. a. wäre es nicht unmöglich, daß auch pflanzliche Membranschleime von Pilzen, Algen oder Bakterien echte Mucine enthalten.

¹⁾ F. MIESCHER, Verb. Naturf.-Ges. Basel, Bd. VI, p. 138 (1874); Ber. chem. Ges., Bd. VII, p. 376 (1874); Arch. exp. Path., Bd. XXXVII, p. 100 (1896). —

²⁾ A. KOSSEL, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXII, p. 176 (1896); Bd. XXV, p. 165 (1898); Bd. XXVI, p. 588 (1899); KURAJEFF, *ibid.*, Bd. XXVI, p. 524 (1898); Bd. XXXII, p. 197 (1901); GOTO, *ibid.*, Bd. XXXVII, p. 94 (1902). Die Chemie der Spermatozoen behandelt zusammenfassend R. BURIAN, *Ergebn. Physiol.*, 3. Jahrg., Bd. I, p. 48 (1904). — ³⁾ A. KOSSEL, *Zeitschr. physiol. Chem.*, Bd. XL, p. 311 (1903); KOSSEL u. H. D. DAKIN, *ibid.*, p. 564. — ⁴⁾ W. RUPPEL, *Zeitschr. physiol. Chem.*, Bd. XXVI, p. 218 (1898).

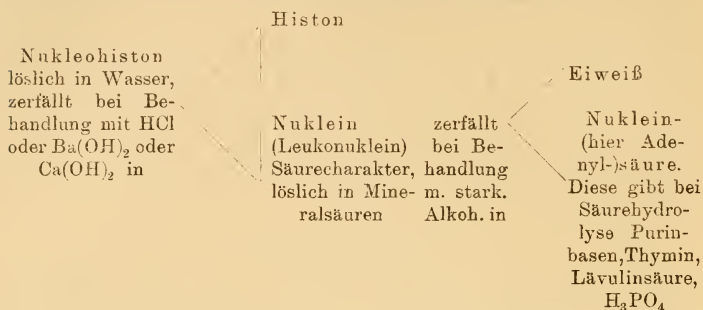
Die stark viskösen wässerigen Lösungen der Glukoproteine koagulieren nicht beim Erhitzen. Sie verlieren ihre schleimige Beschaffenheit leicht durch Behandlung mit Säure oder Alkali. Die Lösungen reagieren sauer und werden durch Säuren gefällt. Sehr verdünntes Alkali löst die Mucine besser als Wasser. Von den Eiweißreaktionen fällt MILLONS Probe nur dürrig aus; der N-Gehalt ist relativ gering. Nach den Befunden von FÜRTH¹⁾ scheinen die Kohlenhydratgruppen der Mucine aus niederen Tierklassen aus amidierten Derivaten vom Glukosaminotypus zu bestehen. In einem Falle wiesen SCHULZ und DITTHORN²⁾ unter den Hydratationsprodukten Galaktosamin nach (Eiweißdrüse des Frosches).

VI. Die Nukleoproteide.

Trotz relativ bedeutender Fortschritte in den beiden letzten Dezennien sind unsere derzeitigen Kenntnisse von diesen so wichtigen Substanzen, welche wahrscheinlich in jedem Zellkern vorhanden sind, noch sehr lückenhaft. Lange Zeit wurden die Nukleoproteide von den gleichfalls phosphorhaltigen Nukleoalbuminen nicht unterschieden, bis durch KOSSEL³⁾ 1879 bei dem von HOPPE-SEYLER⁴⁾ entdeckten Hefenuklein unter den Spaltungsprodukten Hypoxanthin gefunden wurde, welchem sich bald Xanthin und Guanin anreihen ließen. Die von SALOMON⁵⁾ aufgestellte Ansicht, daß Xanthinbasen auch bei der Fibrinverdauung entstehen, erwies sich als irrig, weil aus den beigemengten Leukocyten Nukleoproteide mitgespalten werden, und man konnte alsbald die Abspaltung von Xanthinbasen mit KOSSEL⁶⁾ als charakteristische Eigenschaft der Nukleoproteide hinstellen. Der Versuch, die Metaphosphorsäureverbindungen von Eiweißstoffen mit Nukleinen zu vergleichen⁷⁾, führte schließlich zur Auffassung, daß eine Verwandtschaft der Nukleine mit solchen Phosphaten ausgeschlossen sei, wenn auch einige Ähnlichkeiten im reaktionellen Verhalten vorhanden sind. Ein wichtiger Fortschritt war die Erkenntnis KOSSELS⁸⁾, daß ein Histon beim Aufbau bestimmter Zellkernproteide beteiligt ist. 1889 lehrte ALTMANN⁹⁾, daß man aus den Nukleinen phosphorreiche Säuren abspalten kann, die Nukleinsäuren, welche sich mit Eiweiß und Albumosen zu nukleinähnlichen Niederschlägen vereinigen. Durch KOSSELS Arbeiten wurden die Spaltungsprodukte der Nukleinsäuren weiter aufgeklärt und nachgewiesen, daß regelmäßig Xanthin-, Pyrimidinderivate und Kohlenhydratgruppen neben Phosphorsäure gebildet werden.

1) O. v. FÜRTH, Hofmeisters Beitr., Bd. I, p. 252 (1902). Zusammenstellung über Glykoproteide FÜRTH, Vergl. Physiologie (1903), p. 382; KOSSEL, Deutsche med. Woch., Bd. XVII, p. 1297 (1891); COHNHEIM, Eiweißkörper (1903). Über Schneckenmucin: BRACONNOT, Ann. chim. phys. (3); Tome XVI, p. 313 (1846); O. HAMMARSTEN, Pflüg. Arch., Bd. XXXVI, p. 373 (1886); F. MÜLLER, Zeitschrift Biol., Bd. XLII, p. 468 (1902). MALENČEK, Biochem. Centr., Bd. III, Ref. 616 (1904). — 2) FR. N. SCHULZ u. DITTHORN, Zeitschrift physiol. Chem., Bd. XXIX, p. 373 (1900). — 3) KOSSEL, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. III, p. 284 (1879). — 4) HOPPE-SEYLER, Med.-chem. Untersuch., Heft 1 (1866), p. 142; Heft 4, p. 500; Zeitschr. physiol. Chem., Bd. II, p. 427 (1878). — 5) G. SALOMON, Ber. chem. Ges., Bd. XI, p. 574 (1878); Bd. XII, p. 95 (1879); Bd. XIII, p. 1160 (1880). — 6) KOSSEL, Verh. physiol. Gesellsch., Berlin 1891. — 7) LIEBERMANN, Ber. chem. Ges., Bd. XXI, p. 598 (1888); Pflüg. Arch., Bd. XLVII, p. 155 (1890); J. POHL, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XIII, p. 292 (1889); GIERTZ, ibid., Bd. XXVIII, p. 115 (1890); E. FELD, Hofmeist. Beitr., Bd. II, p. 155 (1902). — 8) KOSSEL, Pflüg. Arch., 1884, p. 307; Zeitschr. physiol. Chem., Bd. VIII, p. 511 (1884); C. FOÀ, Atti Accad. Linc., Vol. XIII, p. 342 (1904). — 9) R. ALTMANN, Arch. Physiol., 1889, p. 524.

KOSSEL und LILIENFELD¹⁾ stellten für den Aufbau des Nukleoproteids der Erythrocyten der Gans folgendes Schema auf:



Die nativen Nukleoproteide hat man wahrscheinlich höchstens in sehr seltenen Fällen zu Gesicht bekommen, und Spaltungsreaktionen ließen sich bisher nicht mit Sicherheit ausschließen. Es handelt sich um wasserlösliche koagulierbare Stoffe, welche aussalzbare sind, Eiweißcharakter besitzen und saure Eigenschaften aufweisen. Die vorhandenen Elementaranalysen²⁾ haben wohl noch keine definitive Geltung. Wichtig ist, daß sich stets ein hoher Phosphorgehalt (0,3 bis 3 Proz. P) ergab und Eisengehalt ebenfalls die Regel zu sein scheint. Von pflanzlichen Nukleoproteiden wurde durch PETIT³⁾ dasjenige des Gerstensamens und durch ASCOLI⁴⁾ das der Hefe als eisenhaltig erkannt. Das Eisen ist stets in einer durch die Reagentien auf 2-wertige und 3-wertige Fe-Ionen nicht nachweisbaren Form vorhanden. Über die optische Aktivität von Nukleoproteiden haben GAMGEE und JONES⁵⁾ Mitteilungen gemacht. Die mikrochemische Erkennung der Nukleoproteide wird am häufigsten durch die intensive Speicherung von bestimmten Anilinfarben durch nukleoproteidreiche Zellorgane (FLEMMINGS Chromatin des Zellkerns) versucht. Doch hat HEINE⁶⁾ den näheren Nachweis geführt, daß man auf Grund dieses Verhaltens kaum eine Entscheidung über die Lokalisation und Veränderung verschiedener Nukleoproteide führen kann und Täuschungen nicht ausgeschlossen sind. Im allgemeinen dürfte es aber zutreffen, daß nukleoproteidreiche Zellorgane „basische Anilinfarben“ im Sinne EHRЛИCHS stärker speichern als nukleinfreie Teile, und deshalb aus geeigneten Farbstoffmischungen (Fuchsin-Methylenblau, Fuchsin-Jodgrün) den blauen resp. grünen Farbstoff an sich ziehen [AUERBACHS Chromatophilie, Cyanophilie, Erythrophilie⁷⁾]. Doch ist es ganz unsicher, mit AUERBACH auf die „Cyanophilie“ und „Erythrophilie“ die Existenz verschiedener Nukleine zu fundieren, ja selbst nicht sicher, ob in allen Fällen die „cyanophilen“ Organe auch wirklich die

1) KOSSEL u. LILIENFELD, Arch. Physiol., 1892, p. 128; KOSSEL u. NEUMANN, Ber. chem. Ges., Bd. XXVII, p. 2215. C. FOÀ, Archivio di Fisiolog., Vol. II, p. 96 (1904). — 2) Vgl. HAMMARSTEN, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XIX, p. XIX (1894); UMBER, Centr. Physiol., 1900, p. 462. — 3) PETIT, Compt. rend., Tome CXI, p. 995 (1893). — 4) A. ASCOLI, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXVIII, p. 426 (1899). — 5) A. GAMGEE u. W. JONES, Hofmeisters Beitr., Bd. IV, p. 10 (1903); Proc. Roy. Soc., Vol. LXXII, p. 100 (1903). — 6) L. HEINE, *ibid.*, Vol. XXI, p. 494 (1896). — 7) AUERBACH, Berlin. Akad., 1891, p. 713; P. SCHOTTLAEENDER, Ber. bot. Ges., 1892, Bd. X, p. 27; ROSEN, AUERBACH, Bot. C., Bd. I, p. 8 (1892); ROSEN, *ibid.*, Bd. LX, p. 115 (1894); COHNS Beitr. Biol., Bd. V (1892).

nukleinreicheren sein müssen, wie verschiedenfach angenommen wurde¹⁾. Von MONTI und LILIENFELD, ferner von POLACCI²⁾ wurde versucht, die Nukleoproteide durch eine Phosphorsäureprobe mit molybdänsaurem Ammon $+ \text{HNO}_3$ mikrochemisch nachzuweisen; eine Kritik dieses Verfahrens hat HEINE³⁾ geliefert. Man hat ferner den Eisennachweis als Nukleinprobe herangezogen: durch längere Behandlung mit Ammonsulfid und Anstellung der Berlinerblauprobe [MACALLUM⁴⁾] oder nach Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure [GILSON⁵⁾]. Endlich wurde nach MIESCHERS Vorgange auf botanischem Gebiete besonders durch ZACHARIAS⁶⁾ die Spaltung der Nukleoproteide mit Pepsin-HCl benutzt und aus dem Rückbleiben „unverdaulichen“ Nukleins auf Nukleoproteide geschlossen. Auch diese Probe ist nicht eindeutig, da Verdauungsfermente das Nuklein nicht unverändert lassen müssen, und andererseits noch andere komplexe Proteide durch Pepsin schwer angreifbare Rückstände liefern. Immerhin geben die chromatinreichen Zellkernchromosomen starke MILLONsche Probe, Eisenreaktion, Molybdänprobe neben der Farbstoffspeicherung, woraus mindestens auf Nebeneinandervorkommen von viel Eiweißstoffen mit Nukleinsäuren geschlossen werden darf.

Das aus dem Erythrocytenkernprotein der Gans abspaltbare Histon wurde von KOSSEL⁷⁾ näher charakterisiert. Auch im Thymusnukleoprotein ist wohl ein abspaltbares Histon vorhanden⁸⁾. Doch ist es zweifelhaft, ob in allen Nukleoproteiden Histonkomplexe vorhanden sind, da, wie MIESCHER und KOSSEL gezeigt haben, reifes Fischsperma an Protamine gebundene Nukleinsäuren enthält. Über die Nukleinpaarlinge pflanzlicher Nukleoproteide ist bisher nichts bekannt geworden.

Der bei der Pepsin-Salzsäurehydrolyse von Nukleoproteiden verbleibende phosphorsäurereiche unlösliche Rückstand wird seit MIESCHER als Nuklein bezeichnet. Hierin ist der Gesamtphosphor des nativen Proteides vorhanden, dessen Histon oder andere Nukleinpaarling der weiteren Hydrolyse verfällt. Durch schwache Natronlauge läßt sich, wie KOSSEL zeigte, derselbe Effekt erzielen, und das Hefenuklein wurde auf diese Weise gewonnen. Ob freies Nuklein in den Organismen vorkommt, ist unbekannt. Die bisher dargestellten Nukleine, welche kaum als streng reine Substanzen gelten dürften, enthielten 4—7 Proz. Phosphor, haben stärker saure Eigenschaften als die nativen Proteide, und sind in Säure schwer löslich. Pepsin-HCl löst den Angaben von MILROY⁹⁾ zufolge manche Nukleine; auch UMBER¹⁰⁾ gibt an, daß Pankreasnukleoprotein bei der peptischen Verdauung fast völlig in Lösung geht. Noch viel energischer wirken tryptische Enzyme ein, wie die

1) E. ZACHARIAS, Ber. bot. Ges., Bd. XI, p. 188 (1893); LILIENFELD, Physiol. Ges. Berlin, 1892/93, No. 2; Arch. Physiol., 1893, p. 391; Malfatti, Bot. Centr., Bd. LV, p. 152 (1893). — 2) LILIENFELD u. MONTI, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XVII, p. 410; POLACCI, Malpighia, Bd. VIII, p. 94. — 3) L. HEINE, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXII, p. 132 (1896). Auch RACIBORSKI, Bot. Ztg., 1894, Sp. 245. — 4) MACALLUM, Zeitschr. wiss. Mikr., Bd. IX, p. 337 (1892). — 5) GILSON, Rep. Brit. Assoc. Adv. Scienc., 1892, p. 778. — 6) ZACHARIAS, Bot. Ztg., 1881, p. 169, 827; 1882, p. 651; Ber. bot. Ges., Bd. XIX, p. 377 (1901); Bd. XI, p. 293 (1893); Bd. XVI, p. 185 (1898). — 7) KOSSEL, Pflüg. Arch., 1884, p. 307; Zeitschr. physiol. Chem., Bd. VIII, p. 511 (1884). — 8) LILIENFELD, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XVIII, p. 473 (1893); HUISKAMP, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXII, p. 145 (1901); Bd. XXXIX, p. 55 (1903); BANG, Hofmeist. Beitr., Bd. IV, p. 115 (1903); Biochem. C., 1903, Ref. 625. — 9) T. H. MILROY, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXII, p. 307 (1896). — 10) F. UMBER, Centr. Physiol., 1901, p. 334.

Bildung von Xanthinbasen bei der Autolyse (Selbstgärung) der Hefe zeigt [SALKOWSKI¹⁾] und die Erfahrungen von POPOFF²⁾ und ARAKI³⁾ über Trypsinwirkung und Erepsinwirkung auf Nuklein lehren. Das Hefenuklein hatte vielleicht schon BRACONNOT und andere ältere Autoren⁴⁾ in Händen; eine genaue Vorschrift zu seiner Bereitung gab KOSSEL⁵⁾. Das von PETIT⁶⁾ aus Gerstenembryonen und gekeimter Gerste dargestellte Nukleinpräparat dürfte noch viel unzersetztes Nukleoproteid enthalten haben.

Nach STUTZER⁷⁾ enthalten die Schimmelpilze vom Gesamtstickstoff 19,86 Proz. Amid u. Pepton-N, 39,39 Proz. Eiweiß-N, 40,75 Proz. Nuklein-N und Hefe

10,11 Proz. Amid u. Pepton-N, 63,80 Proz. Eiweiß-N, 26,09 Proz. Nuklein-N wobei es allerdings fraglich ist, ob auch der ganze „Nuklein-N“ Nukleoproteiden entspricht. KLINKENBERG⁸⁾ bestimmte bei verschiedenen pflanzlichen Materialien den „Nuklein-N“, Nukleinschwefel und Nukleinphosphor und fand, daß die Relation von P:N:S bei Mohnsamen, Erdnuß, Raps, Baumwollsamern sich annähernd gleich stellte, während die Hefe abwich. Von Elementaranalysen der Nukleine seien angeführt:

Hefenuklein (KOSSEL):

40,81 Proz. C; 5,38 Proz. H; 15,98 Proz. N; 6,19 Proz. P; 0,38 Proz. S

Gerstenuklein (PETIT):

43,18 Proz. C; 6,64 Proz. H; 12,86 Proz. N; 1,11 Proz. P und 0,195 Eisen

Leukocytennuklein (HOPPE-SEYLER):

49,58 Proz. C; 7,10 Proz. H; 15,02 Proz. N; 2,28 Proz. P

Über die quantitative Nukleinbestimmung sind die Angaben von KOSSEL⁹⁾ zu vergleichen.

Wie erwähnt, liefern die Nukleine bei vorsichtiger Spaltung einerseits Eiweißkomplexe, andererseits Nukleinsäure; letztere enthält wieder den Gesamt-Nukleinphosphor. Eine andere Spaltung des Nukleins würde nach der Auffassung von SIEGFRIED¹⁰⁾ bei der Bildung der Phosphorheilsäure (im Muskelextrakt gefunden) unterlaufen, welche SIEGFRIED als peptonartiges Nuklein („Nukleon“) ansieht. Die Nukleinsäuren wurden zuerst durch ALTMANN¹¹⁾ unzersetzt gewonnen, welcher auch erkannte, daß das von MIESCHER¹²⁾ aus Lachssperma dargestellte „Nuklein“ eine Nukleinsäure gewesen ist. Abgesehen von der Hefenukleinsäure und der Weizenukleinsäure, sind alle besser gekannten Nukleinsäuren tierischer Provenienz. Sie sind insgesamt bedeutend reinere Präparate als die Nukleine selbst. Um die Methodik der Darstellung von Nuk-

1) SALKOWSKI, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XIII, p. 506 (1881); REH, Hofmeist. Beitr., Bd. III, p. 569 (1903) fand bei der Autolyse von Lymphdrüsen auch Uracil und Thymin. — 2) P. M. POPOFF, Zeitschr. phys. Chem., Bd. XVIII, p. 533 (1894). — 3) ARAKI, *ibid.*, Bd. XXXVIII, p. 84 (1903). — 4) BRACONNOT, Ann. chim. phys., Tome XLVII, p. 60 (1831); QUEVENNE, Journ. pharm., Tome XXIV, p. 265 (1838); SCHLOSSBERGER, Lieb. Ann., Bd. LI, p. 193; PASTEUR, Die Alkoholgärung (1858), p. 86; BÉCHAMP, Compt. rend., Tome LXI, p. 689 (1868). — 5) KOSSEL, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. III, p. 284 (1879); *ibid.*, Bd. IV, p. 290 (1880). — 6) S. Ann. 3, p. 64. — 7) STUTZER, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. VI, p. 155, 572 (1882). — 8) W. KLINKENBERG, *ibid.*, p. 566. — 9) KOSSEL, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. VII, p. 7 (1883). — 10) M. SIEGFRIED, Ber. chem. Ges., Bd. XXVIII, p. 515 (1895); TH. R. KRÜGER, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXII, p. 95 (1896); PANELLA, Biochem. Centr., 1903, Ref. 1405. — 11) R. ALTMANN, Arch. Physiol., 1889, p. 524. — 12) MIESCHER, Verh. Naturf.-Ges. Basel, Bd. VI, p. 138 (1874).

leinsäuren haben sich im weiteren KOSSEL und NEUMANN¹⁾, LEVENE²⁾, BANG³⁾ und OSBORNE⁴⁾ verdient gemacht; meist wird das Nuklein durch vorsichtige Anwendung von Essigsäure gespalten. Die Nukleinsäuren sind in kaltem Wasser wenig löslich, besser in heißem Wasser, leicht löslich in Alkalien, fällbar durch Mineralsäuren oder schwach sauren verdünnten Alkohol. Von den Eiweißreaktionen gelingen die Xanthoproteinprobe und die Probe nach ADAMKIEWICZ-HOPKINS; die Alkaloidreagentien und Schwermetallsalze fällen Nukleinsäuren. Die wässrige Lösung der Tritikonukleinsäure ist nach OSBORNE⁵⁾ optisch aktiv, rechtsdrehend. Reine Nukleinsäuren sind schwefelfrei und frei von Eiweißkomplexen; ihr Phosphorgehalt steigt bis über 9½ Proz. Als Säuren sind sie zweibasisch. Die Molekularformel ist unbekannt und gewiß sehr hoch anzunehmen. Über die prozentische Zusammensetzung von Nukleinsäure mögen folgende elementaranalytische Daten Aufschluß geben:

Nukleinsäure aus					LEVENE
Pankreas	36,5 % C	4,69 % H	16,7 % N	20,16 % P ₂ O ₅	
Nukleinsäure aus					
Stockfischsperma	36,73	5,12	16,78	20,47	
Nukleinsäure aus					LEVENE
Tuberkelbacillus	38,78	6,32	9,42	29,40	
Pankreasnukleinsäure	38,94	5,82	14,19	9,04 % P	
Milznnukleinsäure	35,00	5,77	12,51	10,31	
„ aus d. Kabeljausperma	—	—	9,49	13,22	OsBORNE
Hefennukleinsäure	—	—	—	12,73	
Tuberkelbacillennukleinsäure	33,36	6,14	9,42	13,05	
Tritikonukleinsäure	34,65	4,30	15,88	8,70	

Alle Nukleinsäuren enthalten außerdem Eisen.

Der Hefennukleinsäure gaben MIESCHER und SCHMIEDEBERG⁶⁾ die Formel $C_{40}H_{54}(OH)_5N_{11}O_{27}P_4$, der Nukleinsäure aus Lachssperma $C_{40}H_{52}N_{14}O_{25}P_4$ [SCHMIEDEBERG⁷⁾]; OSBORNE erteilte der Tritikonukleinsäure die Formel $C_{41}H_{61}N_{16}P_4O_{31}$.

Bei der Oxydation von Thymusnukleinsäure mit $Ca(MnO_4)_2$ erhielten KUTSCHER und SEEMANN⁸⁾ Harnstoff und Imidoharnstoff, aber keine Harnsäure.

Dank der Forschungen von KOSSEL, LEVENE, STEUDEL und anderer Forscher sind die Endprodukte der hydrolytischen Spaltung der Nukleinsäuren heute ziemlich genau bekannt. Es sind dies: Phosphorsäure, Kohlenhydratgruppen, Purinbasen und Pyrimidinderivate; dazu kommen

1) A. KOSSEL u. A. NEUMANN, Arch. Physiol., 1894, p. 194; NEUMANN, ibid., 1899, Suppl., p. 552. — 2) P. A. LEVENE, Chem. C., 1901, Bd. II, p. 644; Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXII, p. 541 (1901); Centr. Physiol., 1900, p. 488; Journ. Amer. Chem. Soc., Vol. XXII, p. 329 (1900). — 3) J. BANG u. RAASCHOU, Hofmeist. Beitr., Bd. IV, p. 175 (1903); Biochem. C., 1903, Ref. 624. — 4) OSBORNE, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXVI, p. 85 (1902); MENDEL u. UNDERHILL, Amer. Journ. Physiol., Vol. VIII, p. 377 (1903). — 5) OSBORNE, Chem. C., 1903, Bd. I, p. 1144. — 6) MIESCHER u. SCHMIEDEBERG, Arch. exp. Path., Bd. XXXVII, p. 1 (1896). — 7) SCHMIEDEBERG, Arch. exp. Path., Bd. XLIII, p. 57 (1899); HERLANT, ibid., Bd. LIV, p. 149 (1900). — 8) F. KUTSCHER u. J. SEEMANN, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVI, p. 3023 (1903).

als sekundäre Produkte der Zersetzung Ammoniak und Ameisensäure. Wenig bekannt sind hingegen die bei der Hydrolyse von Nukleinsäuren auftretenden Zwischenprodukte. Zu diesen wird wohl NEUMANN'S „Nukleinsäure b“ gehören, welche aus der „Säure a“ durch längeres Kochen mit Alkali entsteht; bei weiterer Alkalieinwirkung entsteht die in kaltem Wasser leicht lösliche Nukleothyminsäure, welche in saurer Lösung Xanthinbasen und die phosphorhaltige Thyminsäure abspaltet; das Barrysatz der letzteren soll der Formel $C_{16}H_{23}N_3O_{12}P_2Ba$ entsprechen¹⁾. Auch die Nukleotolphosphorsäure von SCHMIEDEBERG²⁾ ist ein neben Adenin und Guanin entstehendes intermediäres Hydratationsprodukt. Es ist hier endlich die bei der Einwirkung von Alkalien auf Hefenukleinsäure entstehende Plasminsäure KOSSEL'S³⁾ zu nennen, welche bis 27 Proz. Phosphor und maskiertes Eisen enthält, und Xanthinbasen bei der Spaltung liefert. Als Formel der Plasminsäure wurde $C_{15}H_{28}N_6P_6O_{30}$ angegeben. Diese Säuren sind wohl alle kaum allgemein charakteristische Abbauprodukte der Nukleinsäuren.

Als regelmäßig zu erhaltende Endprodukte der Nukleinsäurehydrolyse sind anzuführen:

1. Phosphorsäure. Dieselbe soll nach SCHMIEDEBERG⁴⁾ in esterartiger Bindung vorliegen, und ein Molekül Nukleinsäure dürfte $2P_2O_5$ enthalten. SCHMIEDEBERG fand eine Hälfte, OSBORNE bei Tritikonukleinsäure $\frac{1}{4}$ des Gesamtphosphors leichter abspaltbar als den übrigen P.

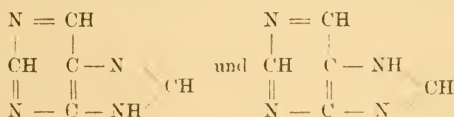
2. Kohlenhydratgruppen. KOSSEL⁵⁾ wies zuerst Pentose und Hexose unter den Produkten der Säurehydrolyse von Hefenukleinsäure nach, was bezüglich der Pentose durch HAMMARSTEN und BANG⁶⁾ auch bei anderen Nukleinsäuren bestätigt wurde. Schon früher war durch KOSSEL und NOLL⁷⁾ Lävulinsäure als Spaltungsprodukt der Nukleinsäure bei Säurehydrolyse festgestellt worden. Ob jedoch in allen Fällen Hexosen- neben Pentosenreste in den Nukleinsäuren anzunehmen sind, ist noch fraglich, nachdem aus manchen Nukleinsäuren, wie der Tritikonukleinsäure (OSBORNE), bisher Lävulinsäure, nicht gewonnen werden konnte. Pentosen wurden anscheinend im Hydratationsgemische von Nukleinsäuren noch niemals vermischt. Für die aus Pankreasnuklein erhaltliche Pentose führte zuerst NEUBERG⁸⁾ den Nachweis, daß es sich um l-Xylose handle. Nachdem auch anderweitig über den gleichen Befund aus anderen Nukleinsäuren berichtet wurde⁹⁾, darf man den Rest

1) Vgl. hierzu NEUMANN, Arch. Physiol., 1898, p. 374; 1899, Suppl. p. 552; KOSSEL-NEUMANN, Ber. chem. Ges., Bd. XXVI, p. 2753 (1893); Arch. Phys., 1894, p. 194; Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXII, p. 74 (1896); S. KOSTYTSCHIEW, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXIX, p. 545 (1903). — 2) SCHMIEDEBERG, Arch. exp. Pathol., Bd. XLIII, p. 57 (1899); C. L. ALSBERG, ibid., Bd. LI, p. 239 (1904). — 3) KOSSEL, Arch. Physiol., 1893, p. 160; ASCOLI, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXVIII, p. 426 (1899); Centr. Physiol., 1900, p. 486. — 4) S. Ann. 7, p. 67. — 5) KOSSEL, Verhandl. physiol. Ges., Berlin 1892, 14. Okt. — 6) HAMMARSTEN, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XIX, p. 19 (1894); BANG, ibid., Bd. XXVI, p. 133, 145 (1898). — 7) NOLL, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXV, p. 430 (1898); KOSSEL-NEUMANN, Ber. chem. Ges., Bd. XXVII, p. 2215 (1894); K. INOUE, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. LXII, p. 117 (1904). — 8) C. NEUBERG, Ber. chem. Ges., Bd. XXXV, p. 1467 (1902). Demnach hat die Harpentose, welche NEUBERG (ibid., Bd. XXXIII, p. 2243 [1900]), als r-Arabinose erkannte, mit dem Zerfall von Nukleinen wahrscheinlich nichts zu tun. — 9) Vgl. J. WOHLGEMUTH, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXVII, p. 475 (1903). Von früherer Literatur vgl. LEVENE, ibid., p. 402; ARAKI, Bd. XXXVIII, p. 98 (1903); OSBORNE u. HARRIS l. c.; BLUMENTHAL, Zeitschr. klin. Med., Bd. XXXIV, p. 160 (1898); Berl. klin. Wochenschr., Bd. XXXIV, p. 245 (1897); J. BANG, Deutsche med. Wochenschr., 1897, p. 324; LANGSTEIN, Ergeb. d. Physiol., I. Jahrg., Bd. I, p. 99 (1902).

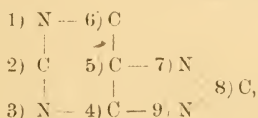
der Xylose als sehr verbreitete Gruppe im Molekül der Nukleinsäuren ansehen. KOSSEL konnte bei der Thymusnukleinsäure noch einen zweiten Lävulinsäure bildenden, jedoch nicht reduzierenden Komplex nachweisen, welcher hinsichtlich seiner Bedeutung noch unbekannt ist. OSBORNE und HARRIS nehmen an, daß im Molekül der Tritikonukleinsäure drei Pentosengruppen enthalten sein dürften. Die Angabe von BANG¹⁾, daß die als Guanylsäure bezeichnete Nukleinsäure aus Pankreasproteid reichlich bei der Hydrolyse Glyzerin liefere, welches als Glyzerinphosphorsäure vorgebildet sei, hat für pflanzliche Nukleinsäuren noch keine Bestätigung erfahren.

3. Purinbasen. Die direkte Entstehung von Purinbasen aus Nuklein wurde zuerst 1879 für das Hefenuklein durch KOSSEL erwiesen, welcher daraus Hypoxanthin und Xanthin, und sodann auch Guanin und Adenin darstellte²⁾. Hiervon war, ohne daß der Zusammenhang mit Nukleinen klargelegt wurde, schon 1850 das Hypoxanthin durch SCHERER³⁾ aus Ochsenmilch dargestellt. KOSSEL schlug vor, als die Xanthinbasen oder Purinbasen als charakteristische Spaltungsprodukte der Nukleine erkannt worden waren, dieselbe deswegen als „Nukleinbasen“ zu bezeichnen. Ihr Vorkommen als regelmäßige Abbauprodukte der Nukleine ist von hohem biologischen Interesse, weil es nahe liegt, die frei im Tier- und Pflanzenkörper vorkommenden Purinderivate (Harnsäure der Tiere, die Methylxanthine im Pflanzenorganismus) mit den Nukleinen in genetischen Zusammenhang zu bringen; in der Tat hat SPITZER⁴⁾ für Xanthin und Hypoxanthin, und SCHITTENHELM⁵⁾ für Adenin und Guanin gezeigt, daß diese Stoffe durch Gewebsfermente (Milzextrakt, Leber, Lunge) in Harnsäure fast quantitativ überführt werden. Es wäre interessant, andererseits die Wirkung pflanzlicher Gewebsfermente auf die Nukleine kennen zu lernen.

Wie E. FISCHER⁶⁾ gezeigt hat, stehen alle vier Alloxur- oder Nukleinbasen in engstem Zusammenhang. Von der Stammform der ganzen Stoffgruppe $C_5H_4N_4$ ausgehend, welche die tautomeren Formen:

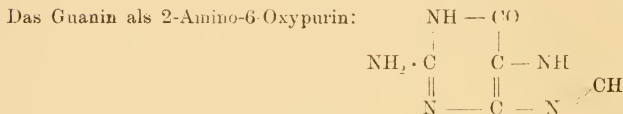
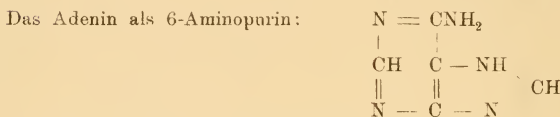
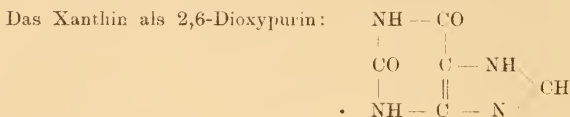
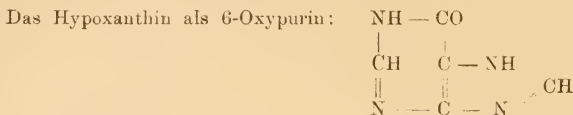


haben kann, dem Purin mit dem Purinkohlenstoffkern



1) J. BANG, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXI, p. 411 (1900). — 2) KOSSEL, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. III, p. 284; Bd. IV, p. 290; Bd. V, p. 267; Bd. VI, p. 422 (1882); Ber. chem. Ges., Bd. XVIII, p. 1928 (1885). — 3) SCHERER, Lieb. Ann., Bd. LXXIII, p. 328 (1850). — 4) W. SPITZER, Arch. Physiol., Bd. LXXVI, p. 192 (1899). Die ersten Versuche rühren her von T. HORBACZEWSKI, Monatsh. Chem., Bd. XII, p. 221 (1891). — 5) A. SCHITTENHELM, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XLII, p. 251 (1904); Bd. XLIII, p. 228 (1904). — 6) E. FISCHER, Ber. chem. Ges., Bd. XXX, p. 549 (1897); Bd. XXXI, p. 2550 (1898); Bd. XXXII, p. 435—504 (1899). Winke über den mikrochemischen Nachweis der Purinbasen bei J. COURMONT u. CH. ANDRÉ, Compt. rend. soc. biol., Tome LVII, p. 131 (1904). Synthese der Xanthinstoffe: W. TRAUBE, Lieb. Ann., Bd. CCCXXXI, p. 64 (1904).

welcher zwei Harnstoffresten und einer verbindenden ungesättigten dreigliedrigen Kohlenstoffkette entspricht, kann man auffassen:



Das Hypoxanthin wurde von KOSSEL aus dem mit Barythydrat neutralisierten H_2SO_4 -Hydrolysenngemisch durch Ausfällung mit ammoniakalischer Silberlösung erhalten. KOSSEL wies es später auch in der Weizenkleie, in Lycopodium, Senfsamen nach, SALOMON in Lupinensamen, wo es wohl stets aus Nuklein stammen dürfte. Ein quantitatives Verfahren (Bestimmung als Hypoxanthinsilberpikrat) hat BRUHNS¹⁾ angegeben.

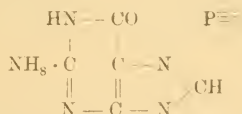
Auch das Xanthin ist durch verschiedene Untersuchungen als sehr verbreitetes Spaltungsprodukt von Nukleinen erkannt worden. Es läßt sich durch die leichtere Löslichkeit seines Silberdoppelsalzes vom Hypoxanthin trennen, und durch Ammonzusatz aus der Lösung fallen.

Das Adenin wurde zuerst aus Rinderpankreas durch KOSSEL²⁾ dargestellt, und hierauf aus Hefenuklein gewonnen. Nach BRUHNS³⁾ läßt es sich vom Hypoxanthin durch Überführung in die Pikrate trennen; Adeninpikrat ist schwer löslich, das Hypoxanthinsalz in kaltem Wasser leicht löslich. Es gibt nach BRUHNS auch eine Adenin-Hypoxanthin-Verbindung, welche in Nukleinsäuren vorkommen könnte.

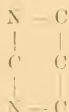
Das von UNGER⁴⁾ im Guano entdeckte Guanin wurde als Produkt der Hefeautolyse von SCHÜTZENBERGER⁵⁾ neben Xanthin und Hypoxanthin gefunden. KOSSEL und SCHINDLER⁶⁾ bestätigten sein Vorkommen. Erwähnenswert ist seine Entstehung aus Vernin bei Behandlung mit Salzsäure [LIPPMANN⁷⁾]. Mit konzentrierter Salzsäure auf 200° erhitzt, zerfällt es glatt in Ammoniak, Kohlensäure, Ameisensäure und Glykokoll.

1) BRUHNS, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XIV, p. 557 (1890). — 2) KOSSEL, Ber. chem. Ges., Bd. XVIII, p. 79; Zeitschr. physiol. Chem., Bd. X, p. 248 (1886). — 3) BRUHNS, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XIV, p. 533 (1890); Ber. chem. Ges., Bd. XXIII, p. 225 (1890). — 4) B. UNGER, Lieb. Ann., Bd. LIX, p. 58 (1846). — 5) SCHÜTZENBERGER, Ber. chem. Ges., Bd. VII, p. 192. — 6) KOSSEL, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. VI, p. 422 (1882); SCHINDLER, *ibid.*, Bd. XIII, p. 432 (1889). — 7) LIPPMANN, Ber. chem. Ges., Bd. XXIX, p. 2653.

Adenin erleidet dieselbe Spaltung. Durch Ammonabspaltung und Wasseraufnahme (bei der Fäulnis!) gibt Adenin Hypoxanthin und Guanin Xanthin. Alle vier Basen fällt man aus dem Hydratationsgemisch mit ammoniakalischem Silbernitrat, zersetzt den Niederschlag mit heißer Salpetersäure und erhitzt unter Harnstoffzusatz bis zur Lösung. Beim Erkalten scheiden sich die AgNO_3 -Doppelsalze des Guanin, Adenin und Hypoxanthin kristallinisch aus, während die Xanthinverbindung in Lösung bleibt und daraus durch Ammonzusatz gefällt wird. Die drei erstgenannten Basen werden durch Zerlegen der Silberverbindung mit Schwefelammonium in der Wärme frei gemacht, und man trennt das Guanin durch Digerieren mit warmem Ammon ab, in dem es unlöslich ist. Das Adenin und Hypoxanthin trennt man mittelst Natriumpikrat [KOSSEL, SCHINDLER, BRUHNS l. c., SALKOWSKI, SALOMON¹⁾]. Es ist noch unbekannt, ob die Reste der genannten Alloxurbasen zu 2–4 gemeinsam in „gemischten“ Nukleinsäuren anzunehmen sind, oder ob bei der Nukleinspaltung mehrere Nukleinsäuren mit gleichen Alloxurbasenradikalen gebildet werden. In der Pankreasnukleinsäure fand BANG²⁾ nur Guanin, weshalb er sie als „Guanylsäure“ bezeichnet. Doch wies LEVENE³⁾ auch Adenin nach. In der Thymusnukleinsäure wurden durch KOSSEL und INOKO⁴⁾ mehrere Xanthinbasen nachgewiesen, und in dem Hefenuklein, wie schon erwähnt, durch KOSSEL alle vier Basen gefunden. Die Tritikonukleinsäure ergibt nach OSBORNE und HARRIS Adenin und Guanin, ebenso die Nukleinsäure aus Lachssperma nach SCHMIEDEBERG. Ob die Verknüpfung des Phosphors mit den Purinbasenresten eine direkte ist oder nicht, ist wohl noch nicht sicher entschieden. BURIAN⁵⁾ nimmt wegen der Unfähigkeit der Nukleinsäuren, mit Diazoverbindungen zu reagieren, an, daß das N-Atom 7 der Nukleinbasen mit dem Phosphor verknüpft sei: z. B. Guanin:



4. Pyrimidinbasen. Die Abkömmlinge des Pyrimidin mit ihrem Kohlenstoffkern



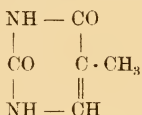
repräsentieren die Verbindung eines Harnstoffrestes mit einer dreigliedrigen Kohlenstoffkette, während die Purinbasen an die letztere zwei Harnstoffreste geknüpft haben. Pyrimidinbasen und Purinderivate stehen, wie die Synthesen der letzteren mehrfach gezeigt haben, in engerem

1) SALKOWSKI, Virch. Arch., Bd. L, p. 193; SALOMON, Ber. chem. Ges., Bd. XVI, p. 195 (1883); NEUBAUER, Zeitschr. analyt. Chem., Bd. VII, p. 398. — 2) J. BANG, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXVI, p. 133 (1898). — 3) LEVENE, ibid., Bd. XXXVII, p. 404 (1903). — 4) KOSSEL, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXII, p. 74 (1896); Y. INOKO, ibid., Bd. XVIII, p. 540 (1893). — 5) R. BURIAN, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVII, p. 708 (1904); Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XLII, p. 297 (1904).

chemischen Zusammenhang; eine physiologische Beziehung hat sich bisher nicht ergeben.

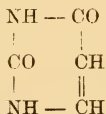
Wie STEUDEL¹⁾ ausgeführt hat, ist andererseits die chemische Möglichkeit gegeben, daß sich Pyrimidinderivate aus Ureido-Aminosäuren bilden. Von Pyrimidinderivaten sind als nukleinspaltende Produkte nachgewiesen das Uracil oder 2,6-Dioxypyrimidin, das Thymin oder 5-Methyl-2,6-Dioxypyrimidin und das Cytosin oder 6-Amino-2-Oxypyrimidin.

Nachdem durch GORUP BESANEZ²⁾ aus Thymusdrüse eine Base „Thymin“ angegeben war, stellten KOSSEL und NEUMANN 1894 das Thymin aus der Thymusnukleinsäure und Rindermilz dar. Auch SCHMIEDEBERGS „Nukleosin“³⁾ war mit Thymin identisch. Das Thymin kristallisiert, entspricht nach der Bestimmung des Molekulargewichtes der Formel $C_5H_6N_2O_2$. Die Vermutung von KOSSEL und JONES⁴⁾, daß es ein Pyrimidinderivat sei, wurde durch STEUDEL⁵⁾ und schließlich auch durch die gelungene Synthese des Thymin durch E. FISCHER und ROEDER⁶⁾ bestätigt. Thymin hat die Konstitution



Die Ausbeute an Thymin war bei den einzelnen Nukleinsäuren verschieden groß⁷⁾.

Das Uracil wurde zuerst durch ASCOLI⁸⁾ aus dem Hefenuklein dargestellt. Es ist jedoch seither auch aus Tritikonukleinsäure (OSBORNE und HARRIS) gewonnen worden und durch KOSSEL und STEUDEL⁹⁾ im Tierreiche weit verbreitet vorgefunden worden. Seine Synthese wurde durch FISCHER und ROEDER¹⁰⁾ vollzogen und damit die Substanz als 2—6-Dioxypyrimidin

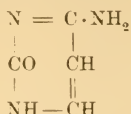


erkannt.

Cytosin wurde 1894 durch KOSSEL und NEUMANN zuerst aufgefunden bei der Spaltung der Thymusnukleinsäure mit Schwefelsäure. KOSSEL und STEUDEL¹¹⁾ erhielten dieselbe Base aus Störtestikeln und stellten die Formel $C_4H_5N_3O$ fest. Da es mit salpetriger Säure Uracil lieferte, war seine Konstitution als Aminoxympyrimidin wahrscheinlich.

1) STEUDEL, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXIX, p. 136 (1903). — 2) E. v. GORUP BESANEZ, Lieb. Ann., Bd. LXXXIX, p. 114 (1854). — 3) SCHMIEDEBERG, Arch. exp. Path., Bd. XXXVII, p. 100. — 4) KOSSEL u. JONES, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXIX, p. 20 (1899); GULEWITSCH, ibid., Bd. XXVII, p. 292 (1899). — 5) STEUDEL u. KOSSEL, ibid., Bd. XXIX, p. 303 (1899); STEUDEL, ibid., Bd. XXX, p. 539 (1900); Chem. C., 1901, Bd. I, p. 443. — 6) E. FISCHER u. G. ROEDER, Berl. Akad., 1901, Bd. XII, p. 268. — 7) Vgl. LEVENE, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXIX, p. 133 (1903). — 8) A. ASCOLI, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXI, p. 161 (1900). — 9) KOSSEL u. STEUDEL, ibid., Bd. XXXVII, p. 245 (1902). — 10) FISCHER u. G. ROEDER, Ber. chem. Ges., Bd. XXXIV, p. 3751 (1901). — 11) KOSSEL u. STEUDEL, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXVII, p. 178 (1902); ibid., p. 377; Bd. XXXVIII, p. 49 (1903).

Dadurch, daß es bei der Oxydation mit Permanganat Biuret gibt, ist seine Konstitution durch das Formelbild



bestimmt. Cytosin wurde auch als Spaltungsprodukt der Hefenukleinsäure [KOSSEL und STEUDEL, LEVENE¹⁾] und der Tritikonnukleinsäure von WHEELER und JOHNSON²⁾ gefunden. Dieselben Autoren haben das Cytosin auch synthetisch dargestellt³⁾.

Alle drei Pyrimidinbasen sind durch ihre intensive Rotfärbung beim Erwärmen mit Chlorwasser und etwas Ammoniak charakterisiert (WEIDELS Reaktion), ähnlich wie die Purinbasen nach Eindunsten mit Salpetersäure die „Murexidprobe“ nach Befeuchten mit NH_3 zeigen. Thymin wurde bisher mit Sicherheit aus pflanzlichen Nukleinen noch nicht gewonnen. Zur Darstellung des Thymin sei auf die Vorschrift von KOSSEL und JONES⁴⁾ verwiesen. Bei der Isolierung des Uracil wird dessen Fällbarkeit mit Phosphorwolframsäure benutzt, und nach Zerlegung des Niederschlages mit Baryt das Uracil als Silberverbindung gefällt (vgl. OSBORNE und HARRIS l. c.). Zur Darstellung des Cytosin hat KUTSCHER⁵⁾ methodische Angaben geliefert.

Auf Grund der Kenntnis dieser hydrolytischen Endprodukte der Nukleinsäuren sind wir derzeit aber noch nicht instande, uns eine Vorstellung von der Konstitution der Nukleinsäuren zu machen. Einige Versuche in dieser Richtung sind zwar von J. BANG und von OSBORNE und HARRIS unternommen worden; doch dürften dieselben weit davon entfernt sein, ein endgültiges Bild vom Aufbau der Nukleinsäuren zu liefern. STEUDEL⁶⁾ fand in den Hydratationsprodukten von Thymusnukleinsäure etwa 75 Proz. des Gesamtstickstoffes der Nukleinsäure wieder.

Anhang: Proteide unbekannter Natur.

Bereits ältere Beobachtungen von HARTIG und von SACHS zeigten, daß das Protoplasma nicht die gewöhnlichen Eiweißreaktionen direkt zu geben pflegt. Es läßt in der Tat manches vermuten, daß hochzusammengesetzte Proteide nicht näher bekannter Natur, welche die Reaktionen genuiner Albumine nicht sämtlich zeigen, beim Aufbau des Plasmas eine wichtige Rolle spielen. Ein solches Proteid (allerdings ist die Einheitlichkeit und Reinheit des Präparates erneuter Untersuchung bedürftig) haben REINKE und RODEWALD⁷⁾ aus dem Preßrückstande der Fuligoplasmodien gewonnen und unter der Bezeichnung „Plastin“ beschrieben. Das Plastin ist nach REINKES Angaben unlöslich in Alkohol, Wasser, 10 Proz. NaCl , 0,2 Proz. HCl , auch in verdünnten Alka-

1) LEVENE, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXIX, p. 4 (1903); Americ. Journ. of Physiol., Vol. IX, p. 17 (1904). — 2) H. L. WHEELER u. JOHNSON, Chem. C., 1903, Bd. I, p. 1311. — 3) WHEELER u. JOHNSON, Biochem. C., 1903, Ref. 1286. — 4) S. Ann. 4, p. 72. — 5) KUTSCHER, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXVIII, p. 170 (1903). Zur Trennung der Pyrimidinbasen ferner LEVENE, ibid., p. 80; Bd. XXXIX, p. 133 (1903). — 6) H. STEUDEL, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XLII, p. 165 (1904). — 7) REINKE u. RODEWALD, Untersuch. üb. d. Protoplasma, Heft 2 (1881); REINKE u. KRÄTZSCHMAR, ibid., Heft 3 (1883).

lien; erst beim Kochen mit stärkeren Alkalien geht es in Lösung. Als prozentische Zusammensetzung wird angegeben 53,49 Proz. C, 7,22 Proz. H, 11,92 Proz. N; nach späteren Untersuchungen von REINKE und KRÄTZSCHMAR ist das Plastin phosphorhaltig. Nach ZACHARIAS¹⁾ löst konzentrierte Salzsäure das Plastin; in Pepsin-HCl quillt es auf, ohne das eigentümlich glänzende Aussehen des Nukleins im mikroskopischen Bilde zu zeigen. O. LOEW²⁾ hat nachgewiesen, daß das mit Kali gelöste Plastin nach seiner Fällung mit Essigsäure die gewöhnlichen Eiweißreaktionen gibt. Weitere Untersuchungen werden zu zeigen haben, inwiefern Nukleoproteide mit dem Plastin etwas zu tun haben, und ob wir es tatsächlich mit einem bestimmten Typus von Proteiden zu tun haben. Vom „Cytooglobin“ DEMME³⁾ darf man wohl ohne weiteres behaupten, daß es sich um Leukocyten-Nukleoproteide gehandelt haben dürfte.

Der Eiweißstoffwechsel der Pilze und Bakterien.

Neunundzwanzigstes Kapitel: Die Proteinsubstanzen der Bakterien und Pilze.

§ 1.

Die Eiweißstoffe der Bakterien.

NENCKI⁴⁾ in Gemeinschaft mit SCHAFFER war der erste, welcher den Versuch unternahm, bakterielle Eiweißstoffe darzustellen und näher zu charakterisieren; doch haben seine Angaben durch den Umstand, daß keine reinen Kulturen analysiert wurden und durch die eingreifende Behandlung zur Darstellung des Bakterienproteins den aktuellen Wert eingebüßt und wir haben NENCKIS „Mykoprotein“, welches er aus Fäulnis-Bakteriengemischen ohne gehörige Sonderung von den Substrateiweißstoffen und nach Behandlung mit Laugen und Säuren gewann, nur als Gemisch verschiedener Hydratationsprodukte der nativen Proteide anzusehen; das Gleiche gilt von NENCKIS später dargestelltem Anthraxprotein. So wie NENCKI, so haben auch spätere Autoren, die aber, wie CRAMER und BRIEGER⁵⁾, besondere Vorsicht anwendeten, um die reinen Bakterienmassen von ihrer Unterlage zu sondern, gefunden, daß der Eiweißgehalt aller untersuchten Bakterien ein außerordentlich hoher ist.

1) E. ZACHARIAS, Botan. Ztg., 1887, p. 281. — 2) O. LOEW, Bot. Ztg., 1884, p. 113. — 3) W. DEMME, Dissert. Dorpat, 1890. Über die Organproteide oder „Stromine“ ferner W. S. KRAWTSCHENKO, Biochem. Centr., Bd. III Ref. 615 (1904). — 4) M. NENCKI, Beitr. z. Biol. d. Spaltpilze, 1880; NENCKI u. SCHAFFER, Ber. chem. Ges., Bd. XII, p. 2386 (1879); Journ. prakt. Chem., Bd. XX, p. 443 (1879); SCHAFFER, Journ. prakt. Chem., Bd. XXIII, p. 302 (1881); NENCKI, Ber. chem. Ges., Bd. XVII, p. 2605 (1884). — 5) BRIEGER, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XV, p. 131 (1891).

So fand man für

	Protein der Trockensubstanz	
Bacillus erythematidis nodos ¹⁾	64,2	Proz. BOVET ¹⁾
" diphtheriae	63,4	" DZIERZGOWSKI ²⁾
Spirillum cholerae asiaticae	65	" CRAMER ³⁾
Pfeiffers Kapselbacillus auf 5 Proz. Pepton	70	"
ein Wasserbacillus	79,6	} CRAMER ⁴⁾
Pneumoniebacillus	79,8	
Rhinosklerombacillus	76,2	
ein Wasserbacillus	63,5	" NISHIMURA ⁵⁾
Rotzbacillus	47,84	" SCHWEINITZ u.
Tuberkelbacillus	55,87	" } DORSET ⁶⁾
Fäulnisbakterienmischung	84,2	" NENCKI ⁷⁾

Wie CRAMERS Angaben zu entnehmen ist, unterliegt jedoch je nach der Natur des Nährbodens der Eiweißgehalt merklichen Schwankungen, und auf eiweißarmem dextrosereichem Substrat, oder auf eiweißfreier USCHINSKYscher Nährlösung ist der Eiweißgehalt verschiedener Bakterien bis um 20 Proz. verringert gefunden worden. Energisches Wachstum muß andererseits nicht mit höherem Proteingehalt verknüpft sein. Durch die Arbeiten von BRIEGER, HELLMICH⁸⁾, HAMMERSCHLAG⁹⁾, BUCHNER¹⁰⁾, NISHIMURA⁵⁾, HOFFMANN¹¹⁾ ist bekannt geworden, daß man verschiedenfach aus Bakterien Eiweißstoffe vom Verhalten genuiner Eiweißsubstanzen erhalten kann, und mehrere Autoren haben (jedoch noch nicht näher charakterisierte) Bakterienglobuline und -albumine angegeben. WEYLS¹²⁾ „Toxomucin“ aus Tuberkelbazillen war ein Gemenge von Eiweiß mit Nukleoproteiden. Die vom Bacterium gliscrogenum im menschlichen Harn gebildeten schleimigen Massen bestehen nach MALERBA¹³⁾ aus wirklichem Mucin. Auch LEPIERRE¹⁴⁾ hat über bakterielle Mucinproduktion berichtet, sowie in neuerer Zeit RETTGER und HEIM¹⁵⁾.

Die von früheren Autoren, wie VANDEVELDE, DREYFUSS, GOTTSTEIN¹⁶⁾ bereits vermutete Existenz von Nukleoproteiden in Bakterien, hat sich durch verschiedene eingehende Studien der neueren Zeit bestätigen lassen. Schon die Arbeit von NISHIMURA erbrachte den Nachweis, daß sich aus Bakterien die aus Nukleinen darstellbaren Xanthinbasen gewinnen lassen, und GALEOTTI¹⁷⁾ konnte aus Bacillus ranicidus ein Nuklein herstellen. RUPPEL¹⁸⁾ zeigte, daß Tetanusbazillen sowie

1) V. BOVET, Monatsh. Chem., Bd. IX, p. 1152 (1888). — 2) DZIERZGOWSKI u. REKOWSKI, Arch. soc. biol., 1892, p. 167. — 3) E. CRAMER, Arch. Hyg., Bd. XVI, p. 151 (1892). — 4) CRAMER, ibid., Bd. XXII, p. 167 (1895). — 5) T. NISHIMURA, Arch. Hyg., Bd. XVIII, p. 318 (1893). — 6) E. DE SCHWEINITZ u. M. DORSET, Journ. Amer. chem. Soc., Vol. XVII, p. 605 (1895). — 7) S. Ann. 4, p. 74. — 8) HELLMICH, Arch. exp. Pathol., Bd. XXVI, p. 328. — 9) HAMMERSCHLAG, Centr. f. Med., 1891, No. 1. — 10) BUCHNER, Berlin. klin. Wochenschr., 1890, p. 673, 1084. — 11) K. v. HOFFMANN, Wien. klin. Wochenschr., 1894, p. 712; Chem. C., 1895, Bd. I, p. 347. — 12) TH. WEYL, Deutsche med. Wochenschr., 1891, p. 256. — 13) P. MALERBA, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XV, p. 539. — 14) LEPIERRE, Compt. rend., Tome CXXVI, p. 761 (1898). — 15) L. F. RETTGER, Biochem. Centr., Bd. II, Ref. 173 (1903); L. HEIM, Münch. med. Wochenschr., 1904, p. 426 (für Milzbrandbazillen). — 16) VANDEVELDE, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. VIII, p. 367 (1884); DREYFUSS, ibid., Bd. XVIII, p. 358; GOTTSTEIN, Virch. Arch., Bd. CXXXIII, p. 296. — 17) G. GALEOTTI, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXV, p. 48 (1898); Chem. C., 1898, Bd. II, p. 54. — 18) G. RUPPEL, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXVI, p. 218 (1898). Die Proteine (1900), p. 85.

Tuberkelbazillen Nuklein von typischem Verhalten ergeben. Die Nukleinsäure aus dem Tuberkelbazillennuklein oder RUPPELS „Tuberkulinsäure“ enthält 9,2—9,4 Proz. P und gibt bei ihrer Spaltung Tuberkulothyminsäure, Guanin, Xanthin und Adenin. LEVENE¹⁾ erhielt aus Tuberkelbazillen-Nukleinsäure sowohl Thymin als Uracil und Cytosin. 100 g Tuberkelbazillen lieferten RUPPEL 8,5 g Tuberkulinsäure, 24,5 g Nukleoprotamin, 23 g Nukleoprotein. Von dieser Tuberkulinsäure ist die SCHWEINITZsche Tuberkulinsäure²⁾, die noch weiterer Aufklärung bedarf, jedenfalls verschieden. BENDIX³⁾ wies auch die Abspaltbarkeit von Pentose aus dem Tuberkelbazillenprotein nach. Mit dem Nukleoprotein der Milzbrandbazillen beschäftigte sich TIBERTI⁴⁾; aus Diphtheriebazillen stellte ARONSON⁵⁾ eine Nukleinsäure dar. Als Stoffe, welche wahrscheinlich aus irgend welchen Verbindungen von Nukleinsäuren bestehen, faßt A. MEYER⁶⁾ Inhaltskörperchen auf, welche zuerst in *Spirillum volutans* beobachtet wurden. Die „Volutanskugeln“ kommen übrigens auch in anderen Bakterien vor. Sie färben sich stark mit Methylenblau oder Karbolfuchsin, ohne auf Zusatz von 1 Proz. H_2SO_4 sich wie die übrigen Partien des Zellinhaltes rasch zu entfärben. MEYER hält diese Inhaltskörper für Reservestoffe und hat die Benennung „Volutin“ für die hypothetische Substanz dieser Körner vorgeschlagen. Die Untersuchungen hierüber sind noch nicht abgeschlossen.

Sehr dubiös klingt die Angabe von FERMI⁷⁾, daß Mikroben auf stickstofffreiem Substrate keinen Stickstoff enthalten.

Anhang: Die Proteide der Myxomyceten.

Die Analyse des Plasmodiums von *Fuligo varians* durch REINKE und RODEWALD⁸⁾ hat gezeigt, daß darin verschiedene Eiweißstoffe vorkommen. Die Hauptmasse bildet, diesen Autoren zufolge, das von Pepsinsalzsäure nicht hydrolysierbare „Plastin“ (vgl. p. 73) (27,4 Proz.), ferner wurden andere Proteide als Vitellin (5 Proz.) und Myosin (1 Proz.) unterschieden, sodann „Peptone und Peptonoid“ (4 Proz.). Diese Stoffe bedürfen aber erneuter Untersuchung nach modernen Gesichtspunkten. Wichtig ist REINKES Nachweis, daß Nukleinbasen auch aus dem Myxomycetenplasmodium erhalten werden. Nukleoproteide sind demnach auch hier aller Wahrscheinlichkeit nach zugegen.

§ 2.

Die Eiweißstoffe der Saccharomyceten.

Die Proteinstoffe der Hefe versuchten bereits SCHLOSSBERGER⁹⁾, MULDER und SCHÜTZENBERGER zu gewinnen; doch hatten diese For-

1) P. A. LEVENE, Journ. of Med. Research, Vol. XII, p. 251 (1904). — 2) SCHWEINITZ u. DORSET, Chem. Centr., 1897, Bd. II, p. 1188. — 3) E. BENDIX, Deutsche med. Wochenschr., Bd. XXVII, p. 18 (1901); Chem. Centr., 1901, Bd. I, p. 406; vgl. auch P. KRAWKOW, Kochs Jahresber., Bd. XII, p. 75 (1901). — 4) N. TIBERTI, Biochem. Centr., 1903, Ref. 777. — 5) H. ARONSON, Arch. Kinderheilkunde, Bd. XXX, p. 23 (1900); Chem. Centr., 1901, Bd. I, p. 471. — 6) A. MEYER, Praktikum d. bot. Bakterienkunde (1903), p. 80; Botan. Ztg., 1904, I. Abt., p. 113; GRIMM, Method. d. Bakterienfärb., Dissert. Marburg, 1902. — 7) CL. FERMI, Centr. Bakt. (II), Bd. II, p. 505 (1896). — 8) J. REINKE u. RODEWALD, Untersuch. botan. Labor. Göttingen (1881), Heft 2. — 9) SCHLOSSBERGER, Lieb. Ann., Bd. LXXX; SCHÜTZENBERGER u. DESTREM, Compt. rend., Tome LXXXVIII, p. 383 (1879); vgl. auch A. MAYER, Gärungschemie (1895), p. 111.

scher, sowie später NESCKI¹⁾, welcher sein „Mykoprotein“ auch von der Hefe angibt, nur zersetzte Substanzen in Händen. Die Stickstoff- und Eiweißbestimmungen bei Hefe zeigen, daß der Proteingehalt der Hefe ein sehr hoher sein muß. NÄGELI²⁾ gab für untergärrige Hefe 45 Proz. „Albumin“ und 2 Proz. „Pepton“ an. Der Gesamt-N-Gehalt von Hefe bewegt sich zwischen 9—12 Proz. der Trockensubstanz. STUTZER³⁾ fand 8,65 Proz. Gesamt-N; hiervon waren 10,11 Proz. Amid- und Pepton-N, 63,8 Proz. Eiweiß-N, 26,09 Nuklein-N. Nach MATTHEWS⁴⁾ sind etwa 90 Proz. des Stickstoffes der Hefe als Eiweiß- und Nuklein-N vorhanden. Der N-Gehalt der Hefe ist übrigens nicht in allen Lebensstadien gleich und WIJSMAN⁵⁾ fand ihn während der Gärung sich sehr stark erhöhend und dann abnehmend; jahrelang aufbewahrte Hefe zeigt sehr stark verringerten N-Gehalt [DUCLAUX⁶⁾]. Zur Darstellung der Hefeproteide eignet sich vor allem die von BUCHNER ausgebildete Methode des Auspressens des Zellsaftes. WROBLEWSKI⁷⁾ konnte so im Hefepreßsaft Globuline, Albumine, Nukleoalbumine, Proteosen und mucinartige Stoffe nachweisen. Weniger intakte Proteine erhält man durch Digerieren der Hefe mit Äther oder Formaldehyd, doch wurden in solchen Digestionsgemischen durch SCHRÖDER⁸⁾ und BOKORNY⁹⁾ ebenfalls noch Eiweißstoffe, welche nach ihrem Verhalten Albumine und Proteosen darstellen, isoliert. Die von NÄGELI und DUCLAUX erwähnte, in heißem Alkohol lösliche Eiweißsubstanz der Hefe ist wohl ebenfalls den Proteosen zuzuzählen. SCHRÖDER hat auch die Abbauprodukte der Hefeproteide näher untersucht.

Die aus Nukleoproteiden stammenden Xanthinbasen hatte bei der Autodigestion der Hefe schon SCHÜTZENBERGER¹⁰⁾ nachgewiesen. MIESCHER, sowie HOPPE-SEYLER¹¹⁾ gelang hierauf die Gewinnung von Nuklein aus Hefe. Der Zusammenhang zwischen der Xanthinbasenbildung und dem Hefenuklein wurde aber erst durch die grundlegenden Arbeiten KOSSELs klar, welcher später auch das Adenin, neben dem schon früher bekannten Xanthin, Hypoxanthin und Guanin, als Derivat des Hefenukleins erkannte¹²⁾. KOSSEL gewann das Hefenuklein durch Einbringen des ausgewaschenen Hefeschlammes in sehr verdünnte Natronlauge, worauf sofort in verdünnte Salzsäure hineinfiltriert wurde. Der Niederschlag wurde mit Salzsäure, Wasser und Alkohol gewaschen und getrocknet. Er enthielt 40,81 Proz. C, 5,38 Proz. H, 15,98 Proz. N, 6,19 Proz. P, 0,38 Proz. S. Das Hefenuklein, mit welchem sich noch LIEBERMANN¹³⁾, LASCHÉ¹⁴⁾, KLINKENBERG¹⁵⁾ in der Folge befaßten, ist derzeit dank der schönen Arbeiten von KOSSEL und seiner Schüler

1) S. Ann. 4, p. 74. — 2) C. v. NÄGELI, Sitz.-Ber. München. Akad., 1878, 4. Mai. — 3) STUTZER, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. VI, p. 572 (1882). — 4) MATTHEWS, Kochs Jahresber., 1897, p. 84. — 5) H. P. WIJSMAN, Chem. Centr., 1891, Bd. II, p. 759; Kochs Jahresber., 1891, p. 120. — 6) DUCLAUX, Traité Microbiol., T. III, p. 153, 459 (1900). — 7) A. WROBLEWSKI, Centr. Physiol., 1898, p. 699. — 8) R. SCHRÖDER, Hofmeist. Beitr., Bd. II, p. 389 (1902). — 9) Th. BOKORNY, Bot. Centr., Bd. LXXXVI, p. 226 (1901). — 10) SCHÜTZENBERGER, Compt. rend., Tome LXXVIII, p. 493 (1874); auch NÄGELI, Lieb. Ann., Bd. CXCIII, p. 322 (1878); LEHMANN, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. IX, p. 563 (1885). — 11) HOPPE-SEYLER, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. II, p. 427 (1879). — 12) A. KOSSEL, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. III, p. 284 (1879); Ber. chem. Ges., Bd. XVIII, p. 1928 (1885). Über die in Hefextrakten vorkommenden Xanthinbasen auch K. MICKO, Zeitschr. Unters.-u. Genußmittel, Bd. VII, p. 257 (1904). — 13) L. LIEBERMANN, Pflüg. Arch., Bd. XLVII, p. 155 (1890). — 14) A. LASCHÉ, Kochs Jahresber., 1895, p. 49. — 15) W. KLINKENBERG, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. VI, p. 566 (1882).

NEUMANN, ASCOLI, STEUDEL u. a.¹⁾ eines der bestgekannten Nukleine. Die Formel der Hefenukleinsäure ist nach MIESCHER und SCHMIEDEBERG²⁾ $C_{40}H_{51}(OH)_5N_{14}O_{27}P_4$. Den Paarling des Hefenukleins im nativen Proteid kennt man noch nicht. Durch Einwirkung von Alkali auf Hefenukleinsäure entsteht KOSSELS Plasminsäure³⁾ $C_{15}H_{28}N_6P_6O_{30}$, welche auch eisenhaltig ist. Als hydrolytische Spaltungsprodukte der Hefenukleinsäure kennt man Phosphorsäure: l-Xylose, eine Hexose und noch einen unbekannten Kohlenhydratkomplex; Xanthin, Hypoxanthin, Guanin und Adenin; Uracil und Cytosin. Von den erwähnten Purinbasen erhielt NISHIMURA⁴⁾ (bezogen auf die 24,3 Proz. betragende Trockensubstanz der Hefe): 0,0265 Proz. Xanthin oder 0,11 des Trockenrückstandes, 0,006 Proz. Guanin (0,006 d. Tr.) 0,07 Proz. Adenin (0,029 d. Tr.) und 0,071 Proz. Hypoxanthin (0,03 d. Tr.). MEYER⁵⁾ gibt auch für Hefe sein „Volutin“ an.

§ 3.

Die Eiweißstoffe der höheren Pilze.

Schon BRACONNOT wie VAUQUELIN⁶⁾ erwähnen Vorkommen von Eiweiß in Pilzen, und es ist seit den älteren Forschungen eine weit verbreitete, jedoch nicht zutreffende Meinung, daß sich die Hutzpilze durch ganz besonders hohen Eiweißgehalt auszeichnen. Nach den vorliegenden Analysen von MÖRNER⁷⁾, SIEGEL⁸⁾, v. LOESECKE⁹⁾, KOHLRAUSCH¹⁰⁾, MARGEWICZ¹¹⁾ erreicht allerdings der Eiweißgehalt des Hutes der Basidiomyceten häufig genug den Gehalt von Protein in eiweißreichen Samen.

Nach den Zusammenstellungen KÖNIGS¹²⁾ beträgt die mittlere Zusammensetzung des Hutes bei

<i>Psalliota campestris</i>	43,57 Proz.	N-Substanz	40,02	Kohlenhydrate
<i>Marasmius oreades</i>	35,56	„	41,82	„
<i>Boletus edulis</i>	41,15	„	42,73	„
<i>Polyporus ovinus</i>	11,96	„	51,01	„
<i>Hydnum repandum</i>	24,44	„	47,40	„
<i>Tuber cibarium</i>	31,64	„	29,95	„
<i>Helvella esculenta</i>	30,13	„	51,78	„
<i>Morchella esculenta</i>	33,81	„	46,30	„
<i>Gyromitra esculenta</i>	32,52	„	47,07	„
<i>Lycoperdon Bovista</i>	55,50	„	19,54	„

1) Vgl. die p. 67 zitierte Literatur über Nukleinsäuren und deren Spaltungsprodukte. Über Oxydation der Hefenukleinsäure mit $Ca(MnO_4)_2$ vgl. KUTSCHER u. SEEMANN, *Physiol. Centr.*, 1903, p. 715. — 2) MIESCHER u. SCHMIEDEBERG, *Arch. exp. Pathol.*, Bd. XXXVII, p. 1 (1896). — 3) A. KOSSEL, *Arch. Physiol.*, 1893, p. 160; ASCOLI, *Zeitschr. physiol. Chem.*, Bd. XXVIII, p. 426 (1899). — 4) S. Ann. 5, p. 75. — 5) S. Ann. 6, p. 76. — 6) VAUQUELIN, *Ann. chim. phys.*, Tome LXXXV, p. 5 (1814); BRACONNOT, *ibid.*, Tome LXXXVII, p. 237. — 7) MÖRNER, *Zeitschr. physiol. Chem.*, Bd. X, p. 503 (1886). — 8) O. SIEGEL, *Dissert. Göttingen*, 1870. — 9) A. v. LOESECKE, *Arch. Pharm.*, 1876, p. 133. — 10) KOHLRAUSCH, *Dissert. Göttingen*, 1867. — 11) MARGEWICZ, *Just Jahresber.*, 1885, Bd. I, p. 85. — 12) KÖNIG, *Chemie d. Nahr.- u. Genußm.*, Bd. II, p. 748, 3. Aufl. (1893). Vgl. ferner die Analysen bei PETROFF, *Just Jahresb.* 1890, Bd. II, p. 421; ZEGA, *Chem.-Ztg.*, 1900, No. 27, 1902, p. 10; PIZZI, *Just Jahresber.*, 1889, Bd. I, p. 316

Nach den von MARGEWITZ mitgeteilten Zahlen ist die Substanz des Hutes stets ganz beträchtlich eiweißreicher als die Substanz des Stieles. MÖRNER hat in eingehenden analytischen Untersuchungen den Gehalt an verdaulichem und „unverdaulichem“, sowie an „Extraktiv-N“ festgestellt für eine Reihe von Hutzpilzen, welchen Angaben nachstehende Tabelle entnommen ist.

	Gesamt-N in Proz. der Trockensubstanz	Hiervon in Proz. des Gesamt-N			in Proz. d. Trockens.	
		Verdaulich. Protein N	Unverdaulich. Protein N	Extraktiv-N (lösli. in 80 Proz. warmem Alkohol)	Gesamt-Protein	Unverdaulich. Protein
<i>Agaricus procerus</i> Scop.						
Hut	6,23	48,1	20,4	31,5	29,7	7,4
„ <i>campestris</i> L. Hut	7,38	49,3	16,0	34,7	35,9	16,7
„ „ „ Fuß	6,02	47,8	18,0	34,2	26,7	8,0
<i>Lactarius deliciosus</i> L.	3,11	45,3	33,8	20,9	24,8	6,8
„ <i>torminosus</i> Fr.	2,52	38,1	40,0	21,9	25,4	11,8
<i>Cantharellus cibarius</i> Fr.	2,69	29,2	54,6	16,1	17,2	4,0
<i>Boletus edulis</i> Bull. Hut	3,87	54,5	16,9	28,6	15,5	4,3
„ „ „ Fuß	3,30	53,3	20,3	26,4	15,8	5,3
„ <i>scaber</i> Fr. Hut	3,12	53,2	27,2	19,6	15,2	6,5
„ „ „ Fuß	2,19	45,2	28,3	26,5	17,0	9,6
„ <i>luteus</i> L.	2,51	27,8	42,2	30,0	10,1	3,8
<i>Polyporus ovinus</i> Fr.	1,80	27,7	46,6	26,9	12,5	6,3
<i>Hydnum imbricatum</i> L.	2,55	33,3	29,8	36,9	10,3	5,0
„ <i>repandum</i> L.	3,52	34,9	44,0	21,1	14,3	9,3
<i>Sparassis crispa</i> Fr.	1,18	42,9	37,4	19,7	11,1	6,8
<i>Morchella esculenta</i> L.	4,99	43,7	38,1	18,2	5,6	2,5
<i>Lycoperdon Bovista</i> Fr.	8,19	38,2	22,5	29,3	8,3	5,2
Mittel:	—	41,0	33,0	26,0	15,7	7,0

Diesen Zahlen ist auch zu entnehmen, daß die einfache Umrechnung des Gesamt-N durch Multiplikation mit 6,25 viel zu hohe Eiweißwerte ergeben würde (vgl. die erste Tabelle). Der „unverdauliche Eiweiß-N“ ist gewiß nicht einfach als Nuklein-N anzusehen. Für den ganzen Fruchtkörper von *Boletus edulis* fand STROHMER¹⁾ 23,11 Proz. Eiweiß, 0,15 Proz. NH_3 , 3,37 Proz. Aminosäuren als Asparaginsäure gerechnet und 5,56 Proz. Säureamide als Asparagin gerechnet.

Die Flechte *Parmelia scruposa* enthält nach WEIGELT²⁾ 7,5 Proz. Protein.

Der Eiweißgehalt der Schimmelpilze wurde oft bestimmt. Für *Penicillium* auf Zuckergelatine kultiviert, gibt N. SIEBER³⁾ 29,88 Proz. Proteingehalt (der Trockensubstanz) an, während derselbe Pilz auf Salmiak-Zuckerlösung 28,95 Proz. Eiweiß, also fast ebensoviel ergab. Vom Gesamt-N der Schimmelpilze (3,77 Proz. der Trockensubstanz) sind nach STUTZER 39,4 Proz. Eiweiß-N, 40,75 Proz. „Nuklein-N“ und 19,86 Proz. Amid- und Pepton N. MARSHALL⁴⁾ kultivierte *Aspergillus niger*, *Penicillium glaucum* und *Mucor stolonifer* auf Pepton-Zuckerbouillon und fand für die genannten drei Pilze 30,4 Proz., 40,2 Proz. und 43,4 Proz.

1) STROHMFR, Chem. Centr., 1887, p. 165. — 2) WEIGELT, Journ. prakt. Chem., Bd. CVI, p. 193. — 3) N. SIEBER, Journ. prakt. Chem., Bd. XXIII, p. 412 (1881). — 4) MARSHALL, Arch. Hyg., Bd. XXVIII, p. 16 (1897).

Eiweiß in der Trockensubstanz. Die Konidien von *Penicillium* enthalten nach CRAMER¹⁾ 28,44 Proz. Eiweiß. Aso²⁾ gab für *Aspergillus oryzae* 6,38 Proz. Gesamt-N und 39,875 Proz. Rohprotein in der Trockensubstanz an.

Die Eiweißstoffe der höheren Pilze sind im übrigen noch sehr wenig untersucht und wenig gekannt. Die einschlägigen Studien von WINTERSTEIN und HOFMANN³⁾ haben gezeigt, daß die Verhältnisse bezüglich der Pilzproteide anders liegen als bei den Samenproteiden, und es gelingt z. B. nicht, durch verdünnte Kalilauge Pilzeiweiß reichlich in Lösung zu bringen. Hingegen sollen nach Behandeln mit konzentrierter Salzsäure reichlich typische Eiweißstoffe aus Pilzen zu gewinnen sein. Über die Natur dieser Eiweißsubstanzen, sowie der nativen Pilzproteide ist noch nichts bekannt. Auch ist noch näher festzustellen, welchen Proteinen die Eiweißkristalle zuzurechnen sind, welche bei Pilzen vorkommen. VAN TIEGHEM⁴⁾ entdeckte solche Gebilde in den Fruchträgern von *Pilobolus* und anderen Mucorineen („Mucorin“ VAN TIEGHEMS). BAMBEKE⁵⁾ wies bei Autobasidiomyceten in weiter Verbreitung Eiweißkristalle nach. Untersuchungen über Nukleoproteide und Nukleine von höheren Pilzen fehlen noch anscheinend ganz, selbst für Schimmelpilze. A. MEYER hat sein Volutin für eine Reihe von Pilzen aus verschiedene Gruppen angegeben.

Aminosäuren sind in den Vegetationskörpern höherer Pilze wiederholt konstatiert worden; so Leucin im Mutterkorn [BURGEMEISTER und BUCHHEIM⁶⁾], in Hutpilzen (WINTERSTEIN); Tyrosin durch WINTERSTEIN und BOURQUELOT⁷⁾ in Basidiomyceten.

Vernin ist im Mutterkorn aufgefunden worden⁸⁾.

Dreißigstes Kapitel: Die Resorption von Eiweißstoffen durch Bakterien und Pilze.

§ 1.

Die proteolytischen Enzyme von Pilzen und Bakterien.

Wie überall in der Organismenwelt bei der Nutzbarmachung von Eiweißstoffen eiweißlösende und eiweißabbauende Enzyme eine hervorragende Rolle spielen, so werden diese Enzyme auch bei Pilzen und Bakterien, für welche Eiweißstoffe meist zu den wichtigsten Nahrungsmaterialien gehören, allgemein gebildet. Äußerst verbreitet treten Enzyme vom Typus des Pankreastrypsin auf, welche Eiweißstoffe rasch und vollständig in Aminosäuren überführen, und welche man als Bakterio- resp. Pilztrypsin bezeichnet. Nach der Entdeckung des Erepsin im Dünndarm durch COHNHEIM wurde man sehr bald darauf aufmerksam, daß auch in Pilzen solche Enzyme, welche nur Albumosen angreifen und

1) E. CRAMER, Arch. Hyg., Bd. XX, p. 196 (1894). — 2) K. Aso, Bull. Coll. Agricult. Tokyo, Vol. IV, p. 81 (1900). — 3) E. WINTERSTEIN, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXVI, p. 438 (1899); WINTERSTEIN u. J. HOFMANN, Hofmeisters Beitr., Bd. II, p. 404 (1902). — 4) VAN TIEGHEM, Ann. sc. nat. (6), Tome I, p. 5 (1875). — 5) CH. VAN BAMBEKE, Bull. Ac. roy. Belg., 1902, p. 227. — 6) BURGEMEISTER u. BUCHHEIM, zit. in Flückigers Pharmakognosie, 3. Aufl. — 7) BOURQUELOT, Bull. soc. myc., 1896, p. 153. — 8) Vgl. FLÜCKIGER, l. c., p. 299.

dieselben zu Aminosäuren hydrolysieren, nicht fehlen. Enzyme vom Typus des Magenpepsin wurden jedoch nicht vorgefunden. Lange Zeit kennt man ferner pilzliche Labenzyme. Wahrscheinlich sind sodann auch spezielle, auf Nukleine wirksame Pilzenzyme zu unterscheiden, obgleich die Selbständigkeit der Nukleasen noch weiterer Untersuchung bedarf. Endlich hat ELJKMAN¹⁾ bei manchen Bakterien eine starke Wirkung auf Elastin gefunden, der vielleicht ein besonderes Enzym entspricht. Ein auf Keratin wirksames Enzym wäre vielleicht noch aufzufinden. Die proteolytischen Pilz- und Bakterienenzyme verraten in künstlichen Gelatinekulturen der betreffenden Organismen, wie bekannt, sehr häufig ihre Gegenwart durch Verflüssigung der Nährgelatine. FERMI²⁾ fand diese Wirkung bei 24 von 62 untersuchten Bakterienarten. WILL³⁾ zeigte, wie bei verschiedenen Hefestichkulturen die gleiche Wirkung auftritt, und HANSEN⁴⁾ sowie WEHMER⁵⁾ sahen bei zahlreichen Schimmelpilzen und Hyphomyceten die Gelatine des Nährbodens verflüssigt werden. In solchen Fällen diffundiert, wie HANSEN für Schimmelpilze direkt zeigte, und später FERMI⁶⁾ durch die proteolytische Wirksamkeit der Alkoholfällung aus der Bakterienkulturflüssigkeit erwiesen hat, das Enzym in das Nährsubstrat heraus. Teils findet Exosmose des Enzyms aus lebenden Zellen, mindestens in gewissen Lebensstadien statt, teils tritt das Enzym aus abgestorbenen Zellen aus. Ob man nun das Recht hat, von wirklicher „Enzymsekretion“ zu sprechen, tut nichts zur Sache: der biologische Zweck, sich die Eiweißstoffe des Substrates zugänglich zu machen, wird voll erreicht, und es ist schwer, sich ohne Austreten von Enzym aus den Zellen die Zugänglichmachung von unlöslichen Proteiden des Substrates vorzustellen. Ähnlich wie manche Kohlenhydratenzyme (Monilia-Invertase, Hefe-Maltase) treten auch proteolytische Pilzenzyme nicht oder höchst geringfügig aus den Zellen aus und müssen den „intracellulären Fermenten“ zugerechnet werden. Hefen z. B. verflüssigen häufig Gelatine nur sehr langsam in den Stichkulturen, während ihr Preßsaft ungleich stärker Proteolyse erzeugt. Auch zahlreiche Bakterien mögen analoge Verhältnisse bieten.

Eine weitere Methode, proteolytische Pilzenzyme nachzuweisen, hat FERMI⁶⁾ in der Anwendung von Karbolgelatine angegeben, auf welche auch Mycelstückchen etc. von höheren Pilzen gelegt werden können. Nach 1—3tägigem Aufenthalt der Präparate im Brutofen kann man einen verflüssigten Hof um die aufgelegten Objekte bemerken (FERMI und BUSCAGLIONI⁷⁾). Doch darf man aus negativen Resultaten keine Schlüsse auf die Abwesenheit von proteolytischen Enzymen ableiten, wenn auch die Probe künstlichen Trypsinzusatz sehr empfindlich anzeigt. Man kann nach FERMI aus dieser Kulturflüssigkeit von *Micrococcus prodigiosus*, *Cholera vibrio* und anderen Formen, besonders gut beim FINKLER-PRIORSchen *Vibrio* mittelst Alkohol das Enzym fällen und so von den Bakterien trennen. Mehrfach wurde auch erfolgreich

1) C. ELJKMAN, Centr. Bakt. (I), Bd. XXXV, p. 1 (1903). — 2) FERMI, Centr. Bakter., Bd. XII, p. 713 (1892); BRINTON u. MACFADYEN, Proc. Roy. Soc., 1890, Vol. XLVI, p. 542. — 3) H. WILL, Zeitschr. gesamt. Brauw., Bd. XXI, p. 139 (1895); Centr. Bakter. (II), Bd. VII, p. 794 (1901); Zeitschr. gesamt. Brauwes., 1901, p. 113; W. HENNEBERG, Zeitschr. Spiritus-industr., Bd. XXVII (1904). — 4) Ad. HANSEN, Flora, 1889, Bd. LXXII, p. 88. — 5) WEHMER, Chem.-Zeitg., Bd. XIX, p. 2038 (1895). — 6) CL. FERMI, Arch. Hyg., Bd. X, p. 1 (1890); Bd. XII (1891). — 7) FERMI u. BUSCAGLIONI, Centr. Bakter. (II), Bd. V, No. 1—5 (1899).

versucht, das Enzym durch Tonkerzenfiltration abzuscheiden, so von MALFITANO¹⁾ beim Milzbrandbacillus.

Die vollkommenste Methode ist wohl auch hier die Herstellung von Preßsaft. So konnten GERET und HAHN²⁾ zuerst eingehend die Eigenschaften des proteolytischen Enzyms der Bierhefe studieren, welches sie als „Endotrypsin“ bezeichneten. Dieselben Forscher unternahmen es auch auf demselben Wege mit Erfolg, das proteolytische Enzym von Tuberkelbazillen und Typhusbakterien nachzuweisen, was KRAUSE³⁾ auch beim Bacillus pyocyaneus gelang.

Man hat ferner öfters mit Erfolg die ELJKMANsche Milchagarplatte zum Nachweise bakterieller Proteasen benützt [LOEB⁴⁾]. BOURQUELOT und HÉRISSEY⁵⁾ bestimmten zum Nachweise tryptischer Enzyme das Kasein aus entfetteter Milch vor und nach der Enzymwirkung. Das Studium der eiweißlösenden Spaltpilzenzyme bei Gegenwart von Chloroform hat SALKOWSKI⁶⁾ eingeführt. Man kann bei der Untersuchung auf etwaige tryptische Hydrolyse von Eiweißlösungen nach VINES⁷⁾ Vorschlag auch die Tryptophanprobe als Reagens benützen.

Bei Bakterien hat man durch diese Methoden seit den ersten Arbeiten hierüber durch HÜFNER⁸⁾, FERMI⁹⁾, RIETSCH und STERNBERG¹⁰⁾, RACZYNSKI¹¹⁾, SALKOWSKI⁶⁾ und andere Autoren die außerordentlich große Verbreitung der Produktion von proteolytischen Enzymen sichergestellt. In praktischer Hinsicht haben besonders die peptonisierenden Bakterien der Milch¹²⁾ Interesse. Für die pathogenen Eiterbakterien scheint sich eine Beziehung zwischen Grad der Pathogenese und der proteolytischen Wirksamkeit nicht zu ergeben¹³⁾. Wie BITTER¹⁴⁾ gezeigt hat, gelingt es beim Cholerabacillus durch halbstündiges Erhitzen der Kulturen auf 60° die Bakterien zu töten, ohne das Gelatine verflüssigende Enzym zu zerstören. Das Enzym des Vibrio Finkler-Prior verträgt nach FERMI¹⁵⁾ 10 Minuten lang trockene Hitze von 120—140°; doch verhalten sich hinsichtlich der Zerstörbarkeit durch Hitze nicht alle Bakterienenzyme gleich. Bei vielen aeroben Formen ist Sauerstoffzutritt zur Enzymproduktion notwendig [LIBORIUS¹⁶⁾]; zahlreiche anaerobe Formen verflüssigen aber ebenfalls energisch Gelatine. FERMI¹⁷⁾ fand Gegenwart von Proteinstoffen zur Produktion des Bakterientrypsin nicht nötig, doch wirkt ein eiweißreicher Nährboden nach den Erfahrungen von

1) G. MALFITANO, Compt. rend. soc. biol., Tome LV, p. 841 (1903). — 2) L. GERET u. M. HAHN, Ber. chem. Ges., Bd. XXXI, p. 202, 2335 (1898); Zeitschr. Biolog., Bd. XL, p. 117 (1900); Chem. C., 1900, Bd. II, p. 641. Das proteolyt. Enzym der Hefe, München, 1900. — 3) P. KRAUSE, Centr. Bakter. (I), Bd. XXXI, p. 673 (1902). — 4) A. LOEB, Centr. Bakter., Bd. XXXII, p. 6 (1903). — 5) BOURQUELOT u. HÉRISSEY, Compt. rend., Tome CXXVII, p. 666 (1898). — 6) E. SALKOWSKI, Zeitschr. Biolog., Bd. XXV, p. 92 (1889). — 7) VINES, Ann. of Bot., June 1903. — 8) HÜFNER, Journ. prakt. Chem., Bd. V, p. 872 (1872). — 9) CL. FERMI, Centr. Bakter., Bd. VII, p. 469 (1890). — 10) RIETSCH, Journ. pharm. chim., Tome XVI, p. 8 (1887); STERNBERG, Just Jahresb., 1887, Bd. I, p. 111. — 11) RACZYNSKI, Centr. Bakter., Bd. VI, p. 112 (1889). — 12) Vgl. hierzu C. HIRT, Botan. Centr., Bd. LXXXVI, p. 145 (1901); KALISCHER, Arch. Hyg., Bd. XXXVII, p. 30 (1900); BERNSTEIN, Chem. C., 1896, Bd. I, p. 317. Gelatineverflüssigung b. einer Milchsäurebakterie: F. W. BOEKHOUT u. J. ÖTT DE VRIES, Centr. Bakter. (II), Bd. XII, p. 587 (1904). — 13) Vgl. hierzu KNAPP, Zeitschr. Heilkunde, Bd. XXIII, Heft 9 (1902). — 14) H. BITTER, Arch. Hyg., Bd. V, p. 241 (1886). — 15) S. Ann. 6, p. 81. — 16) LIBORIUS, Zeitschr. Hyg., Bd. I, p. 115. — 17) FERMI, Bakter. Centr., Bd. X, No. 13 (1891).

SCHMAILOWITSCH¹⁾ auf die Enzymproduktion der Bakterien fördernd. Zuckerzusatz vermag, wie AUERBACH²⁾ angibt, die Gelatineverflüssigung bei Bakterien entschieden herabzusetzen, und dies kann diesem Autor zufolge nur auf Verringerung der Trypsinproduktion beruhen. Gegenwart von Alkaloiden kann nach FERMI³⁾ die Bildung von Proteasen bei Bakterien hemmen und selbst aufheben. SCHMAILOWITSCH gibt an, daß man Bakterientrypsine so rein darstellen kann, daß sie keine Eiweißreaktion geben. Sie sind zweifellos N-haltig: freie Säuren beeinflussen die Wirkung der Bakterientrypsine nachteilig, wie FERMI und andere Autoren konstatierten. Manche Anilinfarben (Vesuvín) schwächen nach FERMI⁴⁾ Trypsinwirkungen gleichfalls. Daß die Wirkung der Bakterientrypsine auf Eiweißstoffe mit der Pankreastrypsinwirkung übereinstimmt, ist mehrfach festgestellt worden⁵⁾. Nach MAVROJANNIS⁶⁾ verhält sich die von verschiedenen Bakterien verflüssigte Gelatine gegen Formol nicht gleich. In manchen Fällen erstarrt die veränderte Gelatine auf Formolzusatz, in anderen Fällen bleibt sie flüssig. Dies beruht wahrscheinlich auf verschieden schnell und weitgehendem Abbau. Ereptische Enzyme sind bisher von Bakterien noch nicht sichergestellt.

Die Hefen wirken, wie BEIJERINCK⁷⁾ und WILL⁸⁾ zeigten, sämtlich proteolytisch auf die dem Substrate zugesetzten Eiweißstoffe. Bei *Schizosaccharomyces octosporus* fand BEIJERINCK die stärkste Wirkung, und in BEIJERINCKs Arbeit findet sich auch die Bedeutung der absterbenden Zellen für die Gegenwart des proteolytischen Enzyms im Substrate gewürdigt. Doch findet bei *Saccharomyces anomalus* nach WILL sicher auch Exosmose des Enzyms aus intakten lebenden Zellen statt. TAKAHASHI⁹⁾ konstatierte bei der japanischen Sakehefe Proteolyse. Das *Oidium lactis* wirkt nach WEIDENBAUM¹⁰⁾ gleichfalls proteolytisch. Von größter Bedeutung ist die Feststellung von GERET und HAHN¹¹⁾, daß der Hefepreßsaft auf verschiedene Eiweißstoffe viel energischer wirkt als eine Hefekultur die Eiweißsubstanzen ihres Substrates verflüssigt; man hat deswegen ein Recht, das proteolytische Enzym der Hefe als intracelluläres Enzym („Endotrypsin“ oder „Endotryptase“ von GERET und HAHN) anzusehen. Schon in älterer Zeit lenkten die Erscheinungen der Autodigestion der Hefe, bei der, wie bereits SCHÜTZENBERGER¹²⁾ und andere Forscher fanden, zahlreiche Aminosäuren gebildet werden, die Aufmerksamkeit auf die Möglichkeit, daß tryptisches Enzym den Hefen eigen sei. SALKOWSKI¹²⁾ bewies zuerst, daß die Selbstgärung der Hefe im wesentlichen ein enzymatischer Prozeß sei. In neuerer Zeit hat KUTSCHER¹³⁾ die wichtigsten tryptischen Eiweißhydratationsprodukte bei der Hefautolyse nachgewiesen und so alle Zweifel an der tryptischen Natur des Prozesses beseitigt. Nach SCHÜTZ¹⁴⁾ wirkt das Hefetrypsin auf die

1) SCHMAILOWITSCH, Biochem. Centr., 1903, Ref. 467. Vgl. auch MATZUSCHITA, Centr. Bakter. (I), Bd. XXVIII, p. 303 (1900). — 2) W. AUERBACH, Arch. Hyg., Bd. XXXI, p. 311 (1897). — 3) FERMI, Arch. Hyg., Bd. XIV, p. 1 (1892). — 4) FERMI u. REPETTO, Centr. Bakt. (I), Bd. XXXI, p. 403 (1902). — 5) Vgl. F. C. CACE, ibid., Bd. XXX, p. 244 (1901). — 6) A. MAVROJANNIS, Zeitschr. Hyg., Bd. XLV, p. 108 (1904). — 7) BEIJERINCK, Centr. Bakter. 1897, p. 521. Auch DELBRÜCK, Koch Jahresber., 1893, p. 139. — 8) S. Ann. 3, p. 81. — 9) TAKAHASHI, Bull. Agric. Coll. Tokyo, Vol. IV, p. 395 (1902). — 10) WEIDENBAUM, Centr. Bakter., 1892, p. 69. — 11) GERET u. HAHN, in BUCHNER, Die Zymasegärung (1903), p. 287. — 12) E. SALKOWSKI, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XIII, p. 506 (1889); Bd. XXXI, p. 323 (1900). — 13) KUTSCHER, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXII, p. 59, 419 (1900). — 14) J. SCHÜTZ, Hofmeist. Beitr., Bd. III, Bd. 433 (1902).

verschiedensten Eiweißstoffe ein, doch scheint es, als ob die der Hefe eigenen Eiweißsubstanzen am schnellsten aufgespalten würden. GERET und HAHN fanden, daß das Hefetrypsin am besten in schwach saurer Lösung wirkt, entsprechend 0,2-proz. Salzsäure; Alkalien wirken stark nachteilig. GERET und HAHN gewannen aus Hefe Trypsinpräparate, welche keine MILLONSche und keine Biuretprobe mehr gaben. Die Acetondauerhefe (Zymin) besitzt nach GROMOW und GRIGORIEW¹⁾ ebenfalls starke proteolytische Wirkung. Die letztgenannten Autoren fanden, daß größere Zusätze von Zucker, Mannit, Glycerin die Arbeit des Endotrypsins stark hemmen. Auch Chinin, Alkohol, hemmten die Proteolyse, während KNO_3 und CaCl_2 stimulierend wirkten.

Albumosen konnten von den meisten Untersuchern bei der Hefetrypsinwirkung nur vorübergehend und in geringer Menge nachgewiesen werden; Pepton (im Sinne KÜHNES) gar nicht. Doch hat BOKORNY²⁾ in neuester Zeit angegeben, daß man bei der Wirkung frischer Preßhefe auf Fleischmehl unter Zusatz von 1,5 Proz. H_3PO_4 reichlich Pepton nachweisen könne. BOKORNY will hieraus schließen, daß in der Hefe neben einem tryptischen noch ein peptisches Enzym anzunehmen sei; diese Verhältnisse bedürfen jedoch noch einer Nachprüfung. Hingegen haben es Versuche von VINES³⁾ sehr wahrscheinlich gemacht, daß ein erepsinartiges Hefeenzym neben dem Hefetrypsin anzunehmen ist. Ein rasch hergestelltes Wasserextrakt aus Dauerhefe wirkt nicht fibrinlösend, während ein mit 2 Proz. NaCl hergestelltes Extrakt Fibrin gut verdaut. Beide Extrakte wirken aber auf Wittepepton, wie die Tryptophanprobe erweist, gleich stark ein. Dies ist nach VINES am besten durch die Annahme zu erklären, daß in der Hefe ein in Wasser schwer lösliches, in NaCl gut lösliches Trypsin vorhanden ist, welches die „Peptolyse“ erzeugt, und ferner ein in Wasser leichter lösliches Erepsin. Auch die Erfahrungen über Hemmung durch Säuren und Alkalien lassen sich mit der Annahme verschiedener proteolytischer Enzyme in der Hefe gut vereinigen.

Bei den höheren Pilzen ließen sich proteolytische Enzyme in äußerst großer Verbreitung nachweisen. Von einschlägigen Angaben seien die Untersuchungen des proteolytischen Enzyms von *Aspergillus* und *Penicillium* durch A. HANSEN⁴⁾, WEHMER⁵⁾, MALFITANO⁶⁾, BUTKEWITSCH⁷⁾, von *Mucor* durch CHRZACZCZ⁸⁾, von *Monilia* durch WENT⁹⁾, von *Pseudodematophora* durch BEHRENS¹⁰⁾, von *Stachybotrys atra* durch ZOPF¹¹⁾, von *Ustilago*arten durch HERZBERG¹²⁾ erwähnt; interessante Befunde über Proteolyse bei Mykorrhizapilzen machte SHIBATA¹³⁾; bei Hutpilzen wiesen HJORT¹⁴⁾, BOURQUELOT und HÉRISSEY¹⁵⁾, KOHNSTAMM¹⁶⁾

1) T. GROMOW u. O. GRIGORIEW Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XLII, p. 299 (1904). — 2) TH. BOKORNY. Beihefte Botan. Centr., Bd. XIII, p. 235 (1903); Zeitschr. Spiritusindustr., 15. Januar 1900. — 3) S. H. VINES, Annals of Botany, Vol. XVIII, p. 289 (1904). — 4) S. Ann. 4, p. 81. — 5) C. WEHMER, Chem.-Ztg., Bd. XIX, p. 2038 (1895); Centr. Bakt. (II), Bd. II, p. 140 (1896). — 6) MALFITANO, Annal. Inst. Past., Tome XIV, p. 60, 420 (1900). Vgl. auch K. SAITO, Bot. Mag. Tokyo, Vol. XVII, No. 201 (1904). — 7) W. BUTKEWITSCH, Jahrbüch. wiss. Bot., Bd. XXXVIII, p. 147 (1902). — 8) T. CHRZASZCZ, Centr. Bakt. (II), Bd. VII, p. 332 (1901). — 9) F. A. WENT, Jahrb. wiss. Bot., Bd. XXXVI, p. 655 (1901). — 10) BEHRENS, Centr. Bakt. (II), 1897, p. 641. — 11) ZOPF, Die Pilze (1890), p. 449. — 12) HERZBERG, Zopfs Beiträge, 1895. — 13) SHIBATA, Jahrbüch. wiss. Bot., Bd. XXXVII, p. 670 (1902). — 14) HJORT, Centr. Physiol., Bd. X, p. 192 (1896). Für Coprinus: SACHS, Vorlesungen, 2. Aufl., p. 381. — 15) BOURQUELOT u. HÉRISSEY, Journ. pharm. chim. (6), Tome VIII, p. 448 (1898); Bull. soc. myc., Tome XV, p. 60 (1899). — 16) PH. KOHNSTAMM, Beih. bot. Cent., Bd. X, p. 90 (1901).

(für holzbewohnende Formen), sowie FERMI und BUSCAGLIONI¹⁾ proteolytisches Enzym in allgemeiner Verbreitung nach. Die letztgenannten beiden Forscher erzielten auch bei Flechten positive Resultate. Weniger gut bekannt ist die Resorption von Keratin durch Pilze, welche bei der durch MARSH. WARD²⁾ studierten *Onygena equina* in Frage kommt, und endlich der Chemismus der Zerstörung des Chitinpanzers von Insekten durch parasitische Pilze; nach BARY³⁾ breiten sich die Mycelfäden der Cordycepsarten in den Chitinhäuten weit aus. KÖLLIKER⁴⁾ berichtete auch von Pilzen, welche im Horngertüst von Spongien leben.

Diese Enzyme wirken, wie wiederholt, z. B. durch HJORT, MALFITANO und BUTKEWITSCH nachgewiesen wurde, auf Eiweißsubstanzen ganz analog wie Pankreastrepsin. Seine beste Wirkung entfaltet das Aspergillusenzym bei fast neutraler bis schwach saurer Reaktion (MALFITANO). Daß die Produktion des Pilztrypsins von der Darbietung eines eiweißreichen Nährbodens abhängig sein kann, wurde für *Monilia sitophila* durch WENT gezeigt. Anwesenheit von freiem Sauerstoff ist keine notwendige Vorbedingung für die Trypsinbildung. Abgesehen von einigen nicht ganz geklärten Fällen einer langsameren Proteolyse, bei der Aminosäuren nicht gefunden wurden, während Albumosen reichlich auftraten, kann man die Pilzproteasen allgemein als Trypsine bezeichnen. Von großem Interesse sind zwei Befunde von DELEZENNE und MOUTON⁵⁾ aus jüngster Zeit, wonach einmal in Hutzpilzen ein dem COHNHEIMschen Erepsin vollkommen analoges, nur Albumosen hydrolysierendes Enzym gefunden wird; zum anderen aber der Saft von *Amanita* und anderen Hutzpilzen Pankreassekret ebenso aktiviert, wie die „Enterokinase“ des tierischen Dünndarmes. VINES (l. c.) hat für die Existenz eines Erepsin in *Psalliota campestris* dieselben Gründe beigebracht, wie für die Annahme des Hefeerepsin. Die Spaltung und Resorption der Nukleine und Nukleinsäuren durch Pilze und Bakterien ist schon seit längerer Zeit festgestellt. Besonders war es die durch BÉCHAMP und SCHÜTZENBERGER⁶⁾ festgestellte und durch KOSSEL⁷⁾ erschöpfend aufgeklärte Entstehung der aus dem Nuklein der Hefe abgespaltenen Xanthin („Nuklein“-) basen bei der Autodigestion der Hefe, welche das Augenmerk hierauf lenkte, insbesondere seit SALKOWSKI⁸⁾ einwandfrei die enzymatische Natur dieser Spaltung bewiesen hatte. In neuester Zeit fand ARAKI⁹⁾ nukleinspaltende Wirkung beim Pankreasenzym. NAKAYAMA¹⁰⁾ ist geneigt, dem Erepsin eine Wirkung auf Nukleinsäuren zuzuschreiben. Gerade die Resorptionsvorgänge bei der Nukleinverarbeitung durch Pilze eignen sich vielleicht am besten zur Beantwortung der Frage, ob zur Nukleinspaltung spezielle Enzyme dienen, oder das Trypsin universell auch die Nukleine zu spalten befähigt ist. Mindestens nicht alle proteolytischen Bakterienenzyme dürften nach den Erfahrungen PLENGES¹¹⁾

1) FERMI u. BUSCAGLIONI, Centr. Bakt. (II), Bd. V (1899). — 2) MARSH. WARD, Phil. Trans. roy. Soc. Ser. B, Vol. CXCI, p. 269 (1899). — 3) BARY, Morphologie der Pilze, p. 381. — 4) KÖLLIKER, Zeitschr. wissensch. Zoolog., Bd. X, p. 217 (1859). — 5) C. DELEZENNE u. H. MOUTON, Compt. rend., Tome CXXXV, p. 633 (1903); Compt. r. soc. biol., Tome LV, p. 27, 327 (1903). — 6) SCHÜTZENBERGER, Ber. chem. Ges., Bd. VII, p. 192 (1874); Bd. XII, p. 670 (1879); BÉCHAMP, Compt. rend., Tome LXI, p. 689. — 7) KOSSEL, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. IV, p. 290 (1880); Bd. VI, p. 422 (1882); Ber. chem. Ges., Bd. XVIII, p. 79 (1885); LEHMANN, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. IX, p. 563 (1885). — 8) SALKOWSKI, Centr. med. Wissenschaft., 1889. — 9) T. ARAKI, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXVIII, p. 84 (1903). — 10) M. NAKAYAMA, ibid., Bd. XL, p. 348 (1904). — 11) H. PLENKE, ibid., Bd. XXXIX, p. 190 (1903).

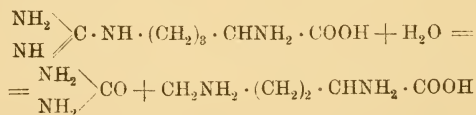
auf Nuklein wirken, da es Mikroben gibt, welche α -nukleinsaures Natron verflüssigen und nicht Gelatine hydrolysieren, und andererseits nicht alle Gelatine verflüssigenden Bakterien auch die Nukleinsäure spalten. SCHITTENHELM und SCHRÖTER¹⁾ stellten die Bildung von Purinbasen bei der bakteriellen Nukleinspaltung fest. IWANOFF²⁾ kam bei seinen Untersuchungen über Spaltung von Nukleinsäuren durch Schimmelpilze zum Ergebnis, daß man das wirksame Enzym vom Mycel trennen kann, und das Enzym wahrscheinlich mit dem tryptischen Ferment des Pilzes nicht identisch ist; er schlägt vor, die nukleinspaltenden Enzyme als „Nukleasen“ zu unterscheiden.

Ein dem Magenlabferment ganz analog auf Milchkasein einwirkendes Enzym wurde insbesondere bei Bakterien äußerst verbreitet aufgefunden und wird in den Mitteilungen von HUEPPE³⁾, DUCLAUX⁴⁾, FLÜGGE⁵⁾, WARINGTON⁶⁾, CONN⁷⁾, GORINI⁸⁾, HUYSSSE⁹⁾, KALISCHER¹⁰⁾ und anderer Forscher erwähnt. Bei der Bakterienflora der Milch ist diese Eigenschaft sehr ausgeprägt. Die Bakterien können auf das Kasein erst labend und dann peptonisierend wirken, oder es kommt gar nicht zur Labgerinnung, wenn das Kasein rasch weiter hydrolysiert wird. Nach GORINI bildet *Micrococcus prodigiosus* Labenzym nicht nur bei Gegenwart von Milchkasein und Milchzucker. CONN gelang es, das bakterielle Labenzym durch Porzellankerzen zu filtrieren und aus dem Filtrat auszufällen.

Eingehende Studien über bakterielles Labenzym hat in neuester Zeit A. LOEB¹¹⁾ angestellt.

Das Labenzym der Hefe hat RAPP¹²⁾ bekannt gemacht. BRUHNE¹³⁾ and eine labende Wirkung bei *Hormodendron hordei*, SAITO¹⁴⁾ konstatierte Labenzym auch bei *Aspergillus oryzae*. Übrigens ist die biologische Bedeutung des pilzlichen Labenzym noch gänzlich dunkel.

An die proteolytischen Enzyme seien noch interessante Enzymwirkungen angeschlossen, welche Hydrolyse von verbreitet vorkommenden Eiweißspaltungsprodukten betreffen. KOSSEL und DAKIN¹⁵⁾ stellten fest, daß in tierischen Organen ein Enzym vorkommt, welches Arginin in Harnstoff und Ornithin spaltet:



Sie nannten dieses Enzym, welches auf Arginin ebenso einwirkt, wie kochendes Barytwasser, Arginase. SHIGA¹⁶⁾ gelang es alsbald, dasselbe

1) A. SCHITTENHELM u. F. SCHRÖTER, *ibid.*, p. 203; Bd. XL, p. 62, 70; Bd. XLI, p. 284 (1904). — 2) L. IWANOFF, *ibid.*, Bd. XXXIX, p. 31 (1903). — 3) HUEPPE, *Deutsche med. Wochenschr.*, 1884, No. 48. — 4) DUCLAUX, *Compt. rend.*, 1891. — 5) FLÜGGE, *Zeitschr. Hyg.*, Bd. XVII, p. 272. — 6) WARINGTON, *Centr. Bakter.*, Bd. VI, p. 648. — 7) H. W. CONN, *Centr. Bakter.*, Bd. IX, p. 653; Bd. XII, p. 223 (1892); Bd. XVI, p. 916. — 8) GORINI, *Kochs Jahresber.*, 1893, p. 290; *Chem. C.*, 1893, Bd. II, p. 457; *Centr. Bakter.* (II), Bd. VIII, p. 137 (1902). — 9) A. C. HUYSSSE, *Chem. Centr.*, 1894, Bd. II, p. 613. — 10) KALISCHER, *Arch. Hyg.*, Bd. XXXVII, p. 30. — 11) A. LOEB, *Centr. Bakter.* (I), Bd. XXXII, p. 6 (1902). — 12) R. RAPP, *Centr. Bakter.* (II), Bd. IX, p. 625 (1902). — 13) H. BRUHNE, *Zopfs Beitr.*, Heft 1, p. 26 (1894). — 14) K. SAITO, *Botan. Mag. Tokyo*, Vol. XVII, No. 201 (1903). — 15) A. KOSSEL u. H. D. DAKIN, *Zeitschr. physiol. Chem.*, Bd. XLI, p. 321; Bd. XLII, p. 181 (1904). — 16) K. SHIGA, *ibid.*, Bd. XLII, p. 505 (1904).

Enzym auch in Hefe nachzuweisen, und vielleicht gehört auch die Arginase zu den allgemein wichtigen Enzymen des Eiweißstoffwechsels. Das von JONES und PARTRIDGE¹⁾ in Pankreas aufgefunden Enzym, welches Guanin in Xanthin überführt („Guanase“) ist bisher von pflanzlichen Objekten nicht angegeben worden.

Den Myxomycetenplasmodien fehlen proteolytische Enzyme gleichfalls nicht. In *Fuligo varia* wurde Trypsin zuerst von KRUKENBERG²⁾ nachgewiesen, und CELAKOWSKY³⁾ studierte näher die Aufnahme und Verdauung von Eiweiß bei verschiedenen Myxomyceten. Dem letzteren Autor zufolge pflegt der Inhalt der Verdauungsvakuolen meist neutral, seltener sauer zu reagieren. Aus *Erdmöhren* konnte MORTON⁴⁾ ein tryptisches Enzym isolieren, welches bei sehr schwach alkalischer Reaktion am besten wirkt und bei 60° abgetötet wird.

Wenn nun auch proteolytische Enzyme ein so weitverbreitetes Hilfsmittel bei der Assimilation dargereicherter Eiweißstoffe darstellen, so ist doch noch immer die Frage zu beantworten, ob nicht trotzdem ein kleiner Anteil des fremden Eiweiß wenigstens als Albumosen zur Resorption kommt. Dies wird sich vielleicht mit Hilfe der Präzipitinreaktion feststellen lassen, indem man untersucht, ob der Preßsaft des Pilzes wie der dargereicherte Eiweißstoff mit einem bezüglichen Eiweißimmunserum einen Niederschlag gibt. In der Tierphysiologie gelang es wiederholt, den Nachweis zu liefern, daß Nahrungs-eiweißstoffe während der Verdauung in Blut und Lymphe vorhanden sind⁵⁾. Aber auch dieses Nahrungs-eiweiß entgeht dem Schicksal, bis zu nicht mehr fremdes Eiweiß darstellenden Produkten gespalten zu werden, nicht und liefert ebenfalls Material zur Herstellung von Körpereiweiß. Die proteolytischen Enzyme haben jedenfalls die hohe biologische Bedeutung, daß sie die körperfremden heterogenen Eiweißstoffe zerstören und zu Materialien umwandeln, welche zur Herstellung von körpereigenen Protein-substanzen tauglich sind⁶⁾. Sollte es sich einmal herausstellen, daß die proteolytischen Enzyme auch bei der Eiweißsynthese tätig sind, so hätten wir in denselben geradezu die Vermittler zur Herstellung des arteigenen Eiweiß der Organismen zu erblicken. Dabei ist auch zu berücksichtigen, daß wahrscheinlich, nach den Differenzen der Antienzyme zu schließen, die proteolytischen Enzyme selbst differente und arteigene Stoffe darstellen.

§ 2.

Die Produkte der bakteriellen Eiweißzersetzung. Eiweißfäulnis.

Schon in den älteren Arbeiten aus der umfangreichen Literatur⁷⁾ über die Produkte der bakteriellen Eiweißverarbeitung wurde mehrfach

1) W. JONES u. C. L. PARTRIDGE, Zeitschr. phys. Chem., Bd. XLII, p. 343 (1904). — 2) KRUKENBERG, Untersuch. physiol. Instit. Heidelberg, Bd. II, p. 273. — 3) CELAKOWSKY, Flora, 1892, Erg.-Bd., p. 237. — 4) H. MORTON, Compt. rend. Tome CXXXIII, p. 244 (1901); Compt. rend. soc. biol., Tome LIII, p. 801 (1901). — 5) Vgl. M. ASCOLI u. L. VIGAND, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXIX, p. 283 (1903); C. OPPENHEIMER, Hofmeist. Beitr., Bd. IV, p. 263 (1904). — 6) Vgl. hierzu die trefflichen Ausführungen von F. HAMBURGER, Arteigenheit und Assimilation, Leipzig u. Wien 1903. — 7) Zusammenstellung bei COHNHEIM, Eiweißstoffe, 2. Aufl. (1904), p. 51. In historischer Hinsicht vgl. SENEGER, Physiologie végét., Tome V, p. 22. Nach Abschluß des Manuskriptes erschien die Monographie über Proteinfäulnis von M. HAHN und A. SPIECKERMANN in LAFARS Handbuch der techn. Mykologie, Bd. III, p. 85 (1904). G. SALUS, Arch. f. Hyg., Bd. LI, p. 97 (1904).

die Ähnlichkeit der hierbei entstehenden Stoffmischung mit der Zusammensetzung tryptischer Verdauungsgemische hervorgehoben [KOUKOL-YASNOPOLKI¹⁾, HOPPE-SEYLER²⁾, KÜHNE³⁾ u. a. Forscher]. In der Tat gehören Monaminosäuren, wie Leucin, Tyrosin zu den häufigsten Produkten der bakteriellen Eiweißverarbeitung; auch Albumosenbildung wurde wiederholt im Beginne des Prozesses konstatiert. Da die Bakterien, wie wir heute wissen, typische proteolytische Enzyme von ähnlicher Wirkungsart wie das Pankreastrypsin produzieren, dürfen wir berechtigter Weise eine tryptische Eiweißspaltung in allen Fällen der bakteriellen Einwirkung auf Proteinsubstanzen voraussetzen. Nach den Versuchen von PICK und JOACHIM⁴⁾ hat es den Anschein, als ob nicht alle Eiweißstoffe (es wurde Blutserum in Hinblick auf die Zersetzung seiner Proteinsubstanzen untersucht) gleich rasch durch die Fäulnisbakterien zerstört würden; die Englobulinfraction verschwand am raschesten. Worauf dies beruht, ist noch festzustellen. Es ist eine alte und allgemein anzustellende Beobachtung, daß bei der Bakterienwirkung auf Proteide eine Reihe von Produkten auftreten, welche der tryptischen Verdauung sonst fehlen: in erster Linie die Fäulnisgeruchstoffe: Skatol, Indol, Methylmerkaptan, Schwefelwasserstoff, sodann Fettsäuren der Essigsäurereihe, endlich aromatische Säuren und Phenole, welche bei tryptischer Eiweißspaltung nie gefunden werden. Mit den Produkten der Kalischmelze von Eiweißsubstanzen, wobei Indol und Skatol ebenfalls auftreten, bestehen manche Analogien, wie schon KÜHNE und NENCKI⁵⁾ hervorhoben; KUTSCHER⁶⁾ hat vor kurzem sogar auf die Möglichkeit hingewiesen, daß bei Bakterien proteolytische Enzyme vorkommen könnten, welche das Eiweiß nach Art des schmelzenden Kali zersetzten. Jedenfalls sind aber solche Enzyme nicht bekannt und es scheint, als ob eine befriedigende Auffassung auf anderen Wegen gewonnen werden könnte. Gegenwärtig ist man noch immer berechtigt, den primären Vorgang als einen rein tryptischen Spaltungsprozeß anzusehen, an welchen sich (teilweise ungemein rasch) sekundäre Spaltungsvorgänge anschließen. Es ist nun von großer Wichtigkeit, zu entscheiden, was bisher nur zum geringsten Teile geschehen ist, inwieweit es sich bei den letzteren sekundär sich anschließenden Veränderungen um Enzymwirkungen handelt. Anwendung der Autolyse, Herstellung von Preßsaft aus Reinkulturen, oder von Präparaten nach Art der „Acetondauherhefe“ RAPP und BUCHNERS würden hier gute Dienste leisten; besonders wichtig wäre auch die Anwendung reiner Eiweißstoffe und reiner Derivate derselben (Albumosen, Aminosäuren), da die tierischen Eiweißsubstrate durch Beimengung von Fett, Lecithin, Kohlenhydrate etc. die analytischen Resultate vielfach unklar erscheinen lassen.

Da die Sachlage gegenwärtig noch weit vom Abschlusse entfernt ist, lassen sich die vorliegenden Tatsachen nur mit großem Vorbehalte verwerten. Immerhin ist es für einige sekundäre Vorgänge bei der bakteriellen Eiweißspaltung recht wahrscheinlich, daß Enzymwirkungen

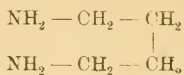
1) KOUKOL-YASNOPOLSKI, Pflüg. Arch., Bd. XII, p. 78 (1875). — 2) F. HOPPE-SEYLER, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. I, p. 128 (1877). — 3) W. KÜHNE, Zeitschr. Biolog., Bd. XXIX, p. 1 (1892). — 4) E. P. PICK u. J. JOACHIM, Wien. klin. Wochenschr., 1903, No. 50. — 5) KÜHNE, Ber. chem. Ges., Bd. VIII, p. 206 (1875); NENCKI, Journ. prakt. Chem., Bd. XVII, p. 105 (1878). — 6) KUTSCHER, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXII, p. 76 (1901). Auch TAYLOR, *ibid.*, Bd. XXXVI, p. 487 (1902).

im Spiele sind; hierbei kommen in Betracht: Ammoniakabspaltung, Kohlensäureabspaltung, Oxydationen und Reduktionen.

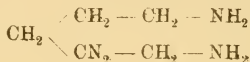
Über die Möglichkeit fermentativer NH_3 -Abspaltung liegen bereits mehrere Erfahrungen auf anderen Gebieten vor [STADELMANN für Pankreasverdauung¹⁾; JACOBY²⁾ für Leberautolyse]. Es wäre daher zu prüfen, ob die vielfach festgestellte, nach BERTHELOT und ANDRÉ³⁾ bis zu $\frac{2}{3}$ des ursprünglichen Eiweiß-N ansteigende Ammoniakentwicklung bei der Eiweißfäulnis auf ähnliche bakterielle Enzyme (mindestens teilweise) zurückzuführen ist. Mit der Ammoniakabspaltung aus Eiweiß durch Bakterien hat sich besonders MARCHAL⁴⁾ eingehend beschäftigt. Nach diesem Autor erscheinen meist 20—30 Proz. des Eiweiß-N als Ammoniak wieder; *Bacillus mycoides* führt aber bis 46 Proz. Eiweiß-N in NH_3 über. Als wirksam erwies sich eine größere Zahl von Bakterien, z. B. *B. fluorescens liquefaciens*, *mesentericus vulgatus*, *subtilis* u. a. Ältere einschlägige Angaben stammen von GAUTIER und ETARD⁵⁾, MAASSEN⁶⁾ und anderen Forscher. Das gebildete NH_3 kann einmal von primär entstandenen Säureamiden entstammen. Versuche über fermentative Verseifung von Säureamiden hat GONNERMANN⁷⁾ veröffentlicht, doch scheinen seine Resultate noch nicht ganz fehlerfrei gewesen zu sein⁸⁾. Wie auch MARCHAL hervorhebt, wird das Ammoniak, zum Teil aber außerdem durch Spaltung der Aminosäuren geliefert. An die Rolle von Enzymen bei der Spaltung von Amiden haben bereits ARNAUD und CHARIN⁹⁾ hinsichtlich der Zerlegung von Asparagin in NH_3 und Aminobernsteinsäure durch *Bac. pyocyaneus* gedacht, ebenso O. SEMAL¹⁰⁾. Die fermentative Aminosäureabspaltung ist noch sehr wenig gekannt. Es sollten neben Ammoniak Oxyfettsäuren entstehen, nach dem Schema: Glykokoll: $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 - \text{COOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_3 + \text{OH} \cdot \text{CH}_2 - \text{COOH}$; doch werden die Oxyssäuren bei der Fäulnis von Eiweiß nicht gefunden, sondern reichlich die gewöhnlichen Fettsäuren: Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Capronsäure, Bernsteinsäure. Es müßte sich also eine Reduktion der Oxyssäuren unmittelbar anschließen, wenn diese Fettsäuren, wie es nicht unwahrscheinlich ist, zum großen Teile aus Aminosäuren hervorgehen. Über Fettsäureabspaltung bei der Eiweißfäulnis sind die Angaben von BERTHELOT und ANDRÉ³⁾, BLUMENTHAL¹¹⁾, SALKOWSKI¹²⁾, EMMERLING¹³⁾ zu vergleichen.

1) E. STADELMANN, Zeitschr. Biolog., Bd. XXIV, p. 261. — 2) JACOBY, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXX, p. 149 (1900). — 3) BERTHELOT u. ANDRÉ, Compt. rend., Tome CXIV, p. 514 (1892); Ann. chim. phys. (6), Tome XXVII, p. 165. — 4) E. MARCHAL, Centr. Bakter. (II), Bd. I, p. 753 (1895). — 5) GAUTIER u. ETARD, Compt. rend., Tome XCVII, p. 263, 325 (1883). — 6) A. MAASSEN, Arbeit. kais. Gesundheitsamt, Bd. XV, p. 500 (1899); EMMERLING u. REISER, Ber. chem. Ges., Bd. XXXV, p. 700 (1902). Auch STOKLASA, Hofmeist. Beitr., Bd. III, p. 322 (1902). — 7) M. GONNERMANN, Pflüg. Arch., Bd. LXXXIX, p. 493 (1902); Chem. C., 1903, Bd. I, p. 960; Pflüg. Arch., Bd. CIII, p. 225, 255 (1904). — 8) Vgl. hierzu HERZOG, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXVII, p. 391 (1902). — 9) A. ARNAUD u. A. CHARIN, Compt. rend., Tome CXII, p. 755, 1157 (1891). — 10) O. SEMAL, Kochs Jahresber., Bd. IX, p. 205 (1898). — 11) F. BLUMENTHAL, Virch. Arch., Bd. CXXXVII, p. 539. Auch NENCKI, Monatsh. Chem., Bd. X, p. 506 (1889); JWANOW, Ann. Inst. Past., Tome VI, p. 131 (1892). — 12) H. SALKOWSKI, Ber. chem. Ges., Bd. XVI, p. 1191; GABRIEL u. ASCHAN, ibid., Bd. XXIV, p. 1364 (1891). — 13) O. EMMERLING, Ber. chem. Ges., Bd. XXIX, p. 2721 (1896), Bd. XXX, p. 1863 (1897). Für anaerobe Fäulnis: NENCKI, Monatshefte Chem., Bd. X, p. 506 (1889). J. STOLNIKOFF, fand für die Zersetzung von Leucin durch Bakterien als Produkte: Capronsäure Buttersäure, Essigsäure, CO_2 , H_2 , CH_4 ; Zeitschr. physiol. Chem., Bd. I, p. 345 (1877). Diesbezüglich wären Nachprüfungen sehr erwünscht. Buttersäurebildung bei Fäulnis: WURTZ, Ann. chim. phys. (3), Tome XI, p. 253 (1844).

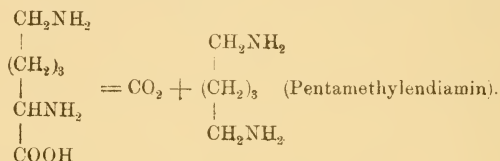
Da enzymatische Kohlensäureabspaltung bereits mehrfach festgestellt ist (Alkoholgärung, Pankreasenzymwirkung), so liegt es nahe, auch bei der Eiweißfäulnis solchen Vorgängen eine Bedeutung einzuräumen. Von den bei bakterieller Eiweißzersetzung entwickelten Gasen sind nach NENCKI und SIEBER¹⁾ 97 Proz. CO₂. Wenigstens für die Entstehung der bei Eiweißfäulnis regelmäßig auftretenden beiden Diaminobasen, dem Putreszin, welches UDRANSZKY²⁾ als Tetramethylendiamin erkannte:



und dem Cadaverin, dessen Identität mit Pentamethylendiamin



LADENBURG³⁾ feststellte, hat es ELLINGER⁴⁾ sehr wahrscheinlich gemacht, daß ein Zusammenhang mit Diaminosäuren besteht: Diaminovaleriansäure und Diaminokapronsäure, aus welchen die genannten Basen durch CO₂-Abspaltung hervorgehen: *ae*-Diaminokapronsäure:

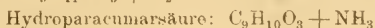


Weitere einschlägige Prozesse sind aber noch nicht bekannt geworden. Da jedoch nach den Untersuchungen von BRIEGER⁵⁾ noch andere Basen, welche als „Ptomaine“ im Gegensatze zu den eiweißartigen enzymähnlichen „Toxinen“ [vergl. Bd. I, p. 83] zusammengefaßt werden, als bakterielle Produkte auftreten (Saprin C₅H₁₄N₂, Mydatoxin C₆H₁₃NO₂, Mydin C₈H₁₁NO, Sardinin⁶⁾ u. a.), so sind vielleicht analoge Befunde noch zu erwarten; über die Natur der erwähnten Fäulnisbasen ist noch nichts Näheres bekannt.

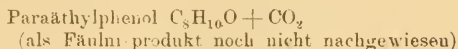
Oxydations- und Reduktionsprozesse im Vereine mit CO₂-Abspaltung spielen mit bei der Entstehung verschiedener aromatischer Säuren und Phenole, welche bei Eiweißfäulnis sehr häufig gefunden werden, und zwar dürften diese Substanzen, wie BAUMANN⁷⁾ gezeigt hat, dem aromatischen Tyrosinkern des Eiweiß in letzter Linie ihren Ursprung verdanken.

1) NENCKI u. SIEBER, Monatsh. Chem., Bd. X, p. 526 (1889). Bei der Fäulnis von Weizenkleber durch *Proteus vulgaris* fand EMMERLING, l. c., 46% CO₂ in dem entwickelten Gasgemisch. CO₂-Entwicklung bei Fäulnis stellte schon J. MANNES, Ann. chim., Tome XCII, p. 160 (1814), fest. — 2) UDRANSZKY u. BAUMANN, Ber. chem. Ges., Bd. XXI, p. 2938 (1888). — 3) A. LADENBURG, Ber. chem. Ges., Bd. XIX, p. 2585 (1886). — 4) A. ELLINGER, Ber. chem. Ges., Bd. XXXI, p. 3183 (1898), Bd. XXXII, p. 3542 (1899). Über Überführung von Piperidin in Pentamethylendiamin, vgl. J. v. BRAUN, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVII, p. 3583 (1904). — 5) L. BRIEGER, Ber. chem. Ges., Bd. XVI, p. 515, 1186, 1405 (1883); Bd. XVII, p. 1137; Bd. XIX, p. 3119 (1886). Weitere Untersuchungen über Ptomaine (1889). — 6) G. GRIFFITHS, Chem. News, Vol. LXVIII, p. 45; Compt. rend., Tome CXV, p. 418. — 7) BAUMANN, Ber. chem. Ges., Bd. XII, p. 1450 (1879).

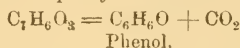
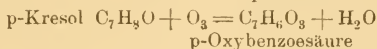
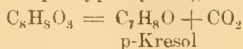
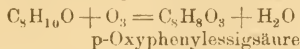
Aus Tyrosin $C_9H_{11}NO_3 + H_2$ kann zunächst entstehen:



Hydroparacumarsäure liefert:

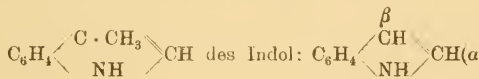


Sodann:



Bis auf das p-Äthylphenol sind alle Verbindungen dieser Reihe als Fäulnisprodukte bekannt. SALKOWSKI¹⁾ erbrachte den Nachweis der Phenylpropionsäure, Phenylessigsäure unter den Eiweißzersetzungsprodukten. Auch diese Säuren können aus Tyrosin durch successiven Abbau entstehen. Daß das Phenolgemisch bei Eiweißfäulnis besonders aus p-Kresol und etwas Phenol besteht, zeigten BAUMANN und BRIEGER²⁾.

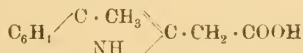
Von großem Interesse ist die sich schon durch ihren intensiven Geruch bemerkbar machende sehr häufig vorkommende Bildung von Indol und Skatol bei der bakteriellen Eiweißzersetzung. Das Skatol wurde durch BRIEGER³⁾ als das β -Methylderivat:



erkannt. BAUMANN⁴⁾ stellte fest, daß die Indolbildung mit den Tyrosin liefernden Gruppen des Eiweiß nicht zusammenhängen könne. SALKOWSKI⁵⁾ wies nach, daß auch Skatolkarbonsäure:



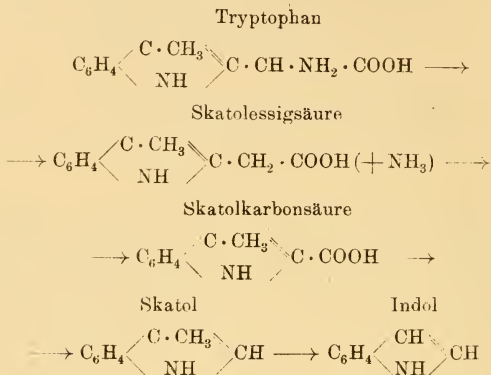
bei Eiweißfäulnis vorzukommen pflegt. Man kann, wie NENCKI⁶⁾ und SALKOWSKI⁷⁾ zeigten, aber auch Skatolessigsäure unter den Eiweißfäulnisprodukten nachweisen. Diese letztere:



leitet sich aber, wie HOPKINS und COLE⁸⁾ gezeigt haben, ab von dem Tryptophan der tryptischen Eiweißverdauung (Skatolaminoessigsäure) und

1) E. u. H. SALKOWSKI, Ber. chem. Ges., Bd. XII, p. 648 (1879); Zeitschr. physiol. Chem., Bd. IX, p. 491. Auch NENCKI, l. c.; KERRY, Mon. Chem., Bd. X, p. 864. — 2) BAUMANN u. BRIEGER, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. III, p. 134, 149 (1879); Ber. chem. Ges., Bd. XII, p. 705, 2166. — 3) BRIEGER, Ber. chem. Ges., Bd. X, p. 1027 (1877). — 4) BAUMANN, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. I, p. 60 (1877). Über Skatol auch NENCKI, l. c. Bd. IV, p. 371 (1880). — 5) SALKOWSKI, Ber. chem. Ges., Bd. XIII, p. 2217 (1880); Zeitschr. physiol. Chem., Bd. VIII, p. 417; Bd. IX, p. 8 (1885). — 6) S. Ann. 13, p. 89. — 7) SALKOWSKI, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXVII, p. 392 (1899). — 8) F. G. HOPKINS u. S. W. COLE, Journ. of Physiol., Bd. XXIX, p. 451 (1903).

es ist nach den Untersuchungen von ELLINGER und GENTZEN¹⁾ kein Zweifel, daß das aus dem Eiweiß gebildete Tryptophan eine Vorstufe der Indolbildung darstellt, im Sinne einer schon 1889 von NENCKI²⁾ geäußerten Vermutung; ebenso konnten HOPKINS und COLE bei der Einwirkung von Bakterien auf Tryptophan Bildung von Indol, Skatol, Skatolkarbonsäure und Skatolessigsäure:



durch successive Ammoniak- und Kohlenstoffabspaltung feststellen.

Skatol und Indol lassen sich aus dem angesäuerten Fäulnisgemisch mit Äther ausschütteln. SALKOWSKI hatte so 1,7 bis 3,2⁰/₀₀ Ausbeute an diesen Stoffen. Indol und Skatol werden durch Destillation der Pikrate mit Natronlauge getrennt [BAEYER³⁾]. Mit salpetriger Säure gibt Indol, Skatol und Skatolkarbonsäure die BAEYERSche Indolreaktion: Rotfärbung, eventuell Fällung. Diese Probe wird namentlich in Kombination mit Chloroformausschüttelung sehr empfindlich. Indol gibt auch die LEGALSche Probe: violette Färbung mit Nitroprussidnatrium und etwas NaOH. Die „Choleraerotreaktion“ [BRIEGER⁴⁾] ist mit der Indolprobe identisch, da viele Bakterien, auch der Cholera vibrio, neben Indol salpetrige Säure bilden. Ein Verzeichnis zahlreicher Indol bildender Bakterien hat LEWANDOWSKI⁵⁾ geliefert. Ferner fanden Indolbildung beim Tetanusbacillus KITASATO und WEYL⁶⁾, bei *Pyocyaneus* JAKOWSKI⁷⁾, bei Darmbakterien ZUMFT⁸⁾, bei *Coli* RETTGER⁹⁾, bei *Proteus vulgaris* KUHN¹⁰⁾. Eine gute Ergänzung der Indolprobe bildet die Anstellung der Proteinochrom(Tryptophan-)probe, wie ERDMANN und WINTERNITZ¹¹⁾ ausgeführt haben.

Einige Untersuchungen über die Bedingungen der Indolbildung haben interessante Gesichtspunkte ergeben. Durch HIRSCHLER¹²⁾, Go-

1) ELLINGER und GENTZEN, Hofmeist. Beitr., Bd. IV. p. 171 (1903). — 2) S. Ann. 13. p. 89. — 3) BAEYER, Ber. chem. Ges., Bd. XIII, p. 2339. Vgl. zur Indolreaktion auch LUNKEWICZ, Centr. Bakter., Bd. XVI, p. 945 (1894). — 4) BRIEGER, Berlin. klin. Wochenschr., 1888, No. 44. — 5) A. LEWANDOWSKI, Deutsche med. Wochenschr., 1890, p. 1186. — 6) KITASATO u. WEYL, Zeitschr. Hyg., Bd. VIII, p. 404 (1890). — 7) M. JAKOWSKI, Zeitschr. Hyg., Bd. XV, p. 474 (1893). — 8) ZUMFT, Kochs Jahresber., 1892, p. 238. — 9) F. RETTGER, Biochem. Centr., 1903, Ref. 466. — 10) F. KUHN, Arch. Hyg., Bd. XIII, p. 40 (1891). — 11) P. ERDMANN u. WINTERNITZ Münchu. med. Wochenschr., 1903, No. 23. — 12) HIRSCHLER, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. X, p. 306 (1886).

RINI¹⁾ und SIMNITZKI²⁾ wurde sichergestellt, daß reichliche Gegenwart von Zucker und Kohlenhydraten die Indolbildung hemmt. Dabei mag, wie SIMNITZKI ausführte, der Säureproduktion auf Kosten des Zuckers eine gewisse Rolle zufallen; doch liegt die Hauptbedeutung des Zuckers für die Hemmung der Indolbildung (auch der Bildung anderer aromatischer Produkte) wohl in der Gewinnung von Betriebsenergie, welche bei Abwesenheit von Zucker durch anderweitige verschiedenartige Spaltungsprozesse geliefert werden muß. Vielleicht stellen sich auch für die Entstehung von Fettsäuren bei bakterieller Eiweißspaltung analoge Verhältnisse heraus. Dem Sauerstoffzutritt kann für die Indolbildung kein allgemeiner konstanter Einfluß zukommen, da es sowohl aerobe als anaerobe Indolbildung gibt, wenn auch in manchen Fällen Sauerstoffabschluß die Indolbildung zu beeinflussen imstande sein mag³⁾.

Die Bildung von Schwefelwasserstoff neben Kohlensäure bei der Fäulnis von Fleisch wird schon 1797 von CRAWFORD⁴⁾ erwähnt. Sie ist eine sehr verbreitete Erscheinung bei bakterieller Eiweißspaltung, und von 51 Bakterienarten, welche MORRIS⁵⁾ hinsichtlich H_2S -Bildung untersuchte, waren nur wenige Formen nicht Schwefelwasserstoffproduzenten. Choleravibrionen bilden nach KEMPNER⁶⁾ bei Kultur im Hühnerei Schwefelwasserstoff. Zahlreiche Angaben über Schwefelwasserstoffbildung durch Bakterien hat endlich RUBNER⁷⁾ geliefert. Daß der Schwefelwasserstoff aus den Cystingruppen des Eiweiß durch die Einwirkung von Bakterien abgespalten werden kann, ist wohl kaum in Abrede zu stellen, doch hat man außerdem Entstehung von H_2S als sekundären Prozeß als nicht ausgeschlossen zu betrachten. Es scheint eher, als ob der Schwefelwasserstoff auf verschiedenen Wegen gebildet wird, als daß im Sinne der von DUCLAUX⁸⁾ vertretenen Anschauung stets Wasserstoff in statu nascenti für die H_2S -Bildung in Betracht kommt. NENCKI und SIEBER⁹⁾ wiesen ferner das häufige Vorkommen von Methylmerkaptan unter den Eiweißfäulnisprodukten nach, was durch die Untersuchungen von SELITRENNY¹⁰⁾, RUBNER⁷⁾, ZOJA¹¹⁾, MÖRNER¹²⁾ später bestätigt wurde. NENCKI¹³⁾ wies das Merkaptan nach, indem er das Destillat aus dem angesäuerten Fäulnisgemisch in 3-proz. Quecksilbercyanidlösung auffing, den Niederschlag mit HCl zerlegte und das entstehende Gas in essigsaurem Blei auffing. Merkaptanbildung wird ferner nachgewiesen durch die Probe von DENIGES: Grünfärbung mit 0,5 Proz. Isatin in konzentrierter H_2SO_4 . Sie gelingt nach PETRI und MAASSEN¹⁴⁾ besonders stark bei *Bacillus esterificans*. Nach BLUMENTHAL¹⁵⁾ kann bis 23 Proz. des in Fibrin enthaltenen Schwefels bei der Fäulnis als Methylmerkaptan wiedergefunden werden. Die Entstehung von Methylmerkaptan bei

1) K. GORINI, Centr. Bakter., Bd. XIII, p. 790 (1893). — 2) S. SIMNITZKI, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXIX, p. 99 (1903). — 3) Vgl. BIENSTOCK, Arch. Hyg., Bd. XXXIX, p. 390 (1900); Ann. Inst. Past., Tome XIII, p. 854 (1899). — 4) CRAWFORD, Crelles Annal., 1797, Bd. I, p. 335. — 5) M. MORRIS, Arch. Hyg., Bd. XXX, p. 304 (1897). — 6) KEMPNER, Arch. Hyg., Bd. XXI, p. 317 (1894). — 7) M. RUBNER, Arch. Hyg., Bd. XVI, p. 52 (1893); JONES, Centr. Bakt. (II), 1901, p. 65. Vgl. auch S. NADSON, Botan. Centr., Bd. XCVI, p. 591 (1904). — 8) DUCLAUX, Ann. Inst. Past., Tome X, p. 59 (1896). — 9) NENCKI u. SIEBER, Monatsh. Chem., Bd. X, p. 526 (1889). — 10) L. SELITRENNY, ibid., p. 908. — 11) L. ZOJA, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXIII, p. 236 (1897). — 12) Th. MÖRNER, ibid., Bd. XXII, p. 514 (1897). — 13) NENCKI, Mon. Chem., Bd. X, p. 862 (1889). — 14) R. J. PETRI u. MAASSEN, Arbeit. kais. Gesundheitsamt, Bd. VIII, p. 490 (1893). — 15) F. BLUMENTHAL, Zeitschr. klin. Med., Bd. XXVIII, p. 222 (1895). Für die hier vertretene Ansicht bezüglich der Merkaptan-genese sprechen auch die Beobachtungen von J. WOHLGEMUTH, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XLIII, p. 469 (1905).

der Fäulnis wurde von RUBNER als sekundär sich anschließende Synthese angesehen. Es könnte aber auch als Spaltungsprodukt des Cystein $\text{CH}_2\text{SH} - \text{CHNH}_2 - \text{COOH}$ auftreten.

Die bei der Fleisch- und Fibrinfäulnis oft beobachteten Produkte Cholin, Trimethylamin stammen offenbar aus beigemengtem Lecithin und haben mit der Eiweißspaltung nichts zu tun.

Auch der Befund von Alkohol bei der Eiweißfäulnis [VITALI¹⁾] ist kaum auf die Eiweißstoffe selbst zu beziehen.

Einigen Angaben zufolge soll bei der Eiweißfäulnis salpetrige Säure [DIETZEL²⁾] gebildet werden, und freier Stickstoff [GIBSON³⁾]. Diese Prozesse gehören wohl in den Rahmen der Nitrifikation und Denitrifikation. Nach STICH⁴⁾ sollen bei gewissen Fäulnisprozessen auch phosphorhaltige Gase, deren Natur noch unbekannt ist, in sehr geringer Quantität entstehen.

Nicht weiter aufgeklärt sind schließlich die Angaben über Bildung von Pyridinderivaten bei der Eiweißfäulnis⁵⁾.

§ 3.

Die Produkte bei der Eiweißresorption höherer Pilze.

Das Schicksal der von höheren Pilzen nach Spaltung der dargeleiteten Proteinsubstanzen primär gebildeten Produkte ist noch wenig bekannt, und erst in neuerer Zeit wurde durch einige Untersuchungen eine Anzahl von Tatsachen in dieser Hinsicht bekannt. Dieselben betreffen vor allem die Ammoniakabspaltung bei reichlicher Eiweißzufuhr. MARCHAL fand, daß viele Schimmelpilze auf 10 Proz. Hühnereiweiß, ohne Zusatz erzogen, NH_3 formieren, besonders *Aspergillus terricola* und *Cephalothecium roseum*. WILEY⁶⁾ bestätigte diese Befunde durch Angaben, die auch Sproßpilze betreffen. Schon früher hatte WEHMER⁷⁾ für *Aspergillus* überaus reichliche Bildung von Ammoniumoxalat beim Wachstum auf WITTE-Pepton beobachtet. Daß dies richtig ist, haben die Arbeiten von BUTKEWITSCH⁸⁾ und EMMERLING⁹⁾ aus jüngster Zeit bestätigt. EMMERLING hat überdies die einzelnen Aminosäuren hinsichtlich dieses Verhaltens als Nährboden geprüft und konnte beim Verarbeiten der meisten Monoaminosäuren durch *Aspergillus* (mit Ausnahme von Leucin und Phenylalanin) diese Erscheinung feststellen, während sie bei Darreichung von Diaminosäuren ausblieb. Die Frage ist in doppelter Hinsicht noch weiter zu bearbeiten: einmal hinsichtlich der Formierung von Oxalsäure aus Aminosäuren, sodann hinsichtlich der Ammoniakabspaltung. Daß man durch Zuckerzufuhr die Ammoniakoxalatanhäufung auf WITTE-Pepton-Nährboden bei *Aspergillus* beschränken, ja ganz zum Verschwinden bringen kann, hat bereits WEHMER, und besonders klar BUTKEWITSCH gezeigt. Aus den Versuchen des letzteren Autors ist aber noch immer nicht ersichtlich, ob eine leichtere

1) D. VITALI, Ber. chem. Ges., Bd. XXI, Ref. p. 368; Chem. Centr., 1900, Bd. I, p. 141. — 2) DIETZEL, Ber. chem. Ges., Bd. XV, p. 551 (1882). — 3) GIBSON, Amer. chem. Journ., Bd. XV, p. 12. Auch die diesbezüglichen neueren Angaben von SCHITTENHELM u. SCHRÖTER halten der Kritik nicht stand. Vgl. C. OPPENHEIMER, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XLI, p. 3 (1904). — 4) C. STICH, Chem. Centr., 1900, Bd. I, p. 1138. — 5) Vgl. hierzu OECHSNER DE CONINCK, Compt. rend., Tome CVI, p. 858, 1604; Bd. CXVII, p. 1097. — 6) W. WILEY, Chem. News, 1897, No. 1954. Vgl. auch MUNTZ u. COUDON, Compt. rend., Tome CXVI, p. 395 (1893). — 7) C. WEHMER, Just botan. Jahresber., 1892, Bd. I, p. 192. — 8) W. BUTKEWITSCH, Jahrb. wiss. Bot., Bd. XXXVIII, p. 147 (1902). — 9) O. EMMERLING, Centr. Bakter., Bd. X, p. 273 (1903).

Verarbeitung des konstant gebildeten Ammoniak bei Zuckerzufuhr stattfindet, oder ob die Ammoniakbildung selbst unter diesen Verhältnissen unterbleibt. Das rasche Verschwinden von zugesetztem Ammoniumtartrat in Zucker-Peptonkulturen des *Aspergillus*, welches BUTKEWITSCH beobachtete, beweist nach keiner Richtung etwas, ebensowenig die Hemmung der Ammoniakbildung bei erschwertem Luftzutritt oder bei Bindung der Oxalsäure durch CaCO_3 -Zusatz. Wünschenswert ist die Prüfung der Frage, ob auch der Preßsaft der Schimmelpilze zur NH_3 -Abspaltung aus Aminosäuren und Wittepepton befähigt ist, und ob man einen Unterschied in der Wirksamkeit zwischen Preßsaft aus Peptonkulturen und Zuckerpeptonkulturen konstatieren kann. SHIBATA¹⁾ machte die interessante Beobachtung, daß Acetondauerpräparate von *Aspergillus niger* deutlich spaltende Wirkung auf Harnstoff entfalten, aber nicht auf Guanidin und Harnsäure. Ferner wurde Acetamid in NH_3 und Essigsäure gespalten. Das amidsplattende *Aspergillus*enzym war auf Oxamid und Alanin ebenfalls wirksam. Da Alanin nach eigenen Beobachtungen²⁾ eine gute Kohlenstoffquelle für *Aspergillus* ist, und nach den Erfahrungen von NEUBERG und LANGSTEIN³⁾ Alaninfütterung bei Tieren eine namhafte Anreicherung an Leberglykogen erzeugt, ist dieser Fall von Desamidierung für die Zuckerbildung aus Eiweiß von besonderem Interesse.

Ein merkwürdiger Befund, der noch weiterer Aufklärungen harrt, ist die von BAMBERGER und LANDSIEDL⁴⁾ entdeckte namhafte Menge von Harnstoff in *Lycoperdon*arten. Harnstoff war bisher aus dem Pflanzenreiche überhaupt noch nicht nachgewiesen worden.

Aus faulender Hefe wurden durch BERGMANN und SCHMIEDEBERG⁵⁾, sowie durch GRAM⁶⁾ toxische Basen oder Ptomaine gewonnen, von denen besonders das Sepsin der erstgenannten Autoren von Interesse ist. FAUST⁷⁾ gelang es, die Konstitution des gut kristallisierende Salze bildenden Sepsin mit großer Wahrscheinlichkeit zu ermitteln. Sepsin, $\text{C}_5\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$, ist ein Dioxydamin der Form $\text{CH}_2\text{NH}_2 \cdot (\text{CHOH})_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{NH}_2$.

Einunddreißigstes Kapitel: Stickstoffgewinnung und Eiweißbildung bei Bakterien und Pilzen.

§ 1.

Stickstoffverbindungen als Baustoffe und als Quelle von Betriebsenergie. Die Verarbeitung verschiedener Stickstoffverbindungen durch Bakterien.

Ein sehr auffälliges und allgemeines Moment unterscheidet den Stoffwechsel der überwiegenden Mehrheit der Tiere von dem Stoffwechsel der Pflanzenwelt. Dies ist die reichliche Aufnahme von Stickstoffverbindungen als Nahrungsmaterial und die reichliche Abgabe von

1) K. SHIBATA, Hofmeist. Beitr., Bd. V, p. 384 (1904). — 2) F. CZAPEK, ibid., Bd. I, p. 547 (1902). — 3) C. NEUBERG u. L. LANGSTEIN, Arch. Anat. Physiol. (Engelmann), 1903, Suppl., p. 514. — 4) M. BAMBERGER u. A. LANDSIEDL, Monatsh. Chem., Bd. XXIV, p. 218 (1903). — 5) E. BERGMANN u. O. SCHMIEDEBERG, Centr. med. Wiss., 1868, p. 114. — 6) CH. GRAM, Arch. exp. Path., Bd. XX, p. 116 (1886). — 7) E. S. FAUST, Arch. exp. Pathol., Bd. LI, p. 248 (1904).

N-haltigen Auswurfstoffen. Die Pflanzen pflegen sich demgegenüber als ökonomische Wirte zu zeigen, welche das in der Regel nicht zu reichliche Stickstoffmaterial, welches ihnen die Außenwelt zur Verfügung stellt, sehr ausnützt und in relativ geringem Maße unter den nicht verwertbaren Stoffwechselendprodukten wieder erscheinen läßt. Die Kohlenstoffgewinnung und Kohlenstoffabgabe bieten einen kräftigen Kontrast hierzu, indem hierbei ein relativ großer Umsatz zutage tritt. Dies illustriert alles die große Bedeutung der Stickstoffverbindungen als Quelle für Betriebsenergie im Tierreich, und die viel geringere Bedeutung dieser Stoffe als Energiequelle für die Pflanzen, welche meist nur N-freie Kohlenstoffverbindungen, vor allem Zucker und Fett zur Energiegewinnung ausnützen. Beim Tiere dürften neben Zucker und Fett voraussichtlich Eiweißstoffe in stetem regen Zerfalle begriffen sein (VOITS „zirkulierendes Eiweiß“), die dauernd ersetzt werden müssen, um das Stoffwechselgleichgewicht zu erhalten. Bei der Pflanze steht die Bedeutung der Proteinstoffe als „Organeiweiß“ im Sinne VOITS so entschieden im Vordergrunde, so daß man derzeit über die Bedeutung des Eiweißzerfalles in der Pflanze als Betriebsenergiequelle noch durchaus im unklaren ist. Ein reichlich ernährtes gesundes Tier scheidet nicht viel weniger Stickstoff in Harn und Fäces aus, als es mit der Nahrung aufnimmt, es steht ungefähr im Stickstoffgleichgewichte. Einen solchen Zustand kennt man bisher in pflanzlichen Organismen noch nicht. So weit bekannt, wächst die im Pflanzenkörper befindliche Stickstoffmenge stetig heran, ohne daß mehr als die geringe in den abgestoßenen älteren Teilen des Pflanzenstockes vorhandene Stickstoffquantität verloren ginge.

Um die verbindenden Wege zu finden, welche über diese Kluft zwischen pflanzlichem und tierischem Stoffwechsel hinüberführen könnten, eignen sich wohl Studien am besten, welche man an den normal eiweißreiche organische Substrate bewohnenden saprophytischen und parasitischen Formen der Bakterien und Pilze, besonders der ersteren, anstellen kann. Noch LIEBIG war der Meinung, daß Pilze zu ihrer Ernährung nur Eiweißstoffe, analog dem Tiere, verwenden können. PASTEUR gelang es 1858 zuerst, diese Meinung zu erschüttern, indem er demonstrierte, wie man Hefen und Schimmelpilze mittelst weinsäurem Ammon ernähren kann. NÄGELI¹⁾ erweiterte diese Erfahrungen ungemein, wenn auch seine allgemeinen Folgerungen, wie später darzulegen sein wird, sich kaum aufrecht erhalten ließen. Für die Bakterien blieb allerdings die Meinung, daß sie sich ausschließlich der Eiweißstoffe als N-Quellen bedienen, größtenteils länger erhalten, nicht zum geringsten deshalb, weil sich die Bakteriologie fast ausschließlich eiweißhaltiger Nährböden zu bedienen pflegte. MAASSEN²⁾, USCHINSKY³⁾, FRÄNKEL⁴⁾ haben aber zu zeigen vermocht, daß eine große Zahl von saprophytischen und parasitisch lebenden Bakterienformen auf gänzlich eiweißfreiem Substrate zu vegetieren vermögen, darunter selbst pathogene Arten, wie Milzbrandbacillus, Eiterstreptokokken und Tuberkelbazillen. Als eiweißfreie

1) C. v. NÄGELI, Sitz.-Ber. München. Akad., 1879; Botan. Untersuch., Bd. III; Untersuch. über niedere Pilze, 1882, p. 1. — 2) A. MAASSEN, Arbeit. kais. Gesundheitsamt, Bd. IX, p. 401 (1894). — 3) USCHINSKY, Centr. Bakt., Bd. XIV, p. 316 (1894). — 4) C. FRÄNKEL, Hygien. Rundsch., Bd. IV, p. 769 (1894). Vgl. auch O. VOGES, Centr. Bakt., Bd. XV, p. 453 (1894); SANDERS, Arch. Hyg., Bd. XVI; KÜHNE, Zeitschr. Biolog., Bd. XXX, p. 221; PROSKAUER u. BECK, Zeitschr. Hyg., Bd. XVIII, p. 128.

Bakteriennährlösung wird besonders die von USCHINSKY angegebene Mischung viel verwendet. Sie besteht aus 1000 Teilen Wasser, 30 bis 40 Teilen Glyzerin, 5—7 Teilen Kochsalz, 0,1 Teil CaCl_2 , 0,2—0,4 Teilen MgSO_4 , 2,5—3 Teilen HK_2PO_4 , 6—7 Teilen Ammonlaktat, 3—4 Teilen Asparagin. Es ist demnach auch für die Bakterien, wenigstens zum großen Teil, zweifelhaft geworden, ob sie die Eiweißstoffe ihres normalen Substrates unbedingt zum Leben notwendig haben. Daß sie jedoch fakultativ mit Eiweißstoffen alle lebenswichtigen Funktionen unterhalten können, also selbst die Betriebsenergie aus jenen Verbindungen schöpfen, steht außer Zweifel. Trotzdem scheint, nach dem was bis heute bekannt ist, der bakterielle Stoffwechsel auf Eiweißsubstrat dem Stoffwechsel der Kohlenstoff-assimilierenden Pflanzen verwandter zu sein als dem tierischen Stoffwechsel. Es wurde bereits im vorigen Paragraphen dargelegt, daß Zuckerdarreichung bei den Bakterien der Eiweißfäulnis erhebliche Änderungen in der Beschaffenheit der Stoffwechselprodukte bedingt, so daß Indol- und p-Kresolbildung bei reichlicher Kohlenhydratzufuhr ausbleibt. Es wurde auch schon ausgeführt, daß die Annahme nahe liegt, die Spaltung des Tryptophans unter Indolbildung, die Bildung des Kresol aus Tyrosin mit Prozessen in Verbindung zu bringen, welche nur dann auftreten, wenn die Energiegewinnung aus Zucker nicht möglich ist, sondern Eiweißstoffe herangezogen werden müssen. Selbst die Ammoniakabspaltung aus Aminosäuren scheint hierher zu zählen. Bakterien pflegen sehr allgemein aus Amid- und Eiweißstoffen Ammoniak abzuspalten¹⁾; Leucin wird unter Bildung von Valeriansäure, Leucinsäure unter Bildung von Capronsäure, Buttersäure und Essigsäure verarbeitet (STOLNIKOFF²⁾); aus Phenylamidopropionsäure entsteht Phenyl-essigsäure [BAUMANN³⁾]; aus Tyrosin Hydrozimmtsäure [SALKOWSKI⁴⁾]; Hippursäure wird unter NH_3 -Abspaltung verarbeitet⁵⁾; nach MIQUEL⁶⁾ bildet ein Spaltpilz aus Asparagin Ammoniumsuccinat. Es scheinen dies aber zum größten Teile fakultative Stoffwechselvorgänge zu sein.

Man kennt jedoch nicht wenige Gruppen von Bakterien, welche tatsächlich der Energiegewinnung aus dem Zerfalle von Stickstoffverbindungen angepaßt sind. Ein ausgezeichnetes Beispiel sind die Harnstoffgärung erzeugenden Formen, welche die bei der Hydrolyse des Harnstoffes in Ammoniak und Kohlensäure frei werdende Energie für ihren Stoffwechselbetrieb ausnützen. Die Denitrifikationsmikroben, welche Nitrat unter Entbindung freien Stickstoffes zersetzen, bilden einen weiteren Fall dieser Reihe. Endlich sind es die überaus interessanten nitrifizierenden Organismen, welche aus der Oxydation von Ammoniak zu salpetriger Säure, respektive aus der Oxydation der letzteren zu Salpetersäure ihre Betriebsenergie schöpfen. Für den Grad der Anpassung an die Energiegewinnung aus Stickstoffverbindungen, von denen alle erwähnten Formen eine relativ ungeheuer große Quantität zu verarbeiten gezwungen sind, spricht der Umstand, daß die Nitrosomonaden Dextrose schon in Konzentrationen von 0,1 Proz. sehr schädigt [WINOGRADSKY⁷⁾], und auch bei den Denitrifikationsmikroben Zucker eine schlechtere

1) Vgl. BELJERINCK, Centr. Bakter. (II), Bd. IX, p. 41 (1902). — 2) STOLNIKOFF, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. I, p. 345. — 3) BAUMANN, Ber. chem. Ges., Bd. XIII, p. 385; Zeitschr. physiol. Chem., Bd. VII, p. 782. — 4) E. u. H. SALKOWSKI, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. VII, p. 450. — 5) BURRI, HERFELD u. STUTZER, Journ. f. Landw., 1894, p. 329. — 6) P. MIQUEL, Ber. chem. Ges., Bd. XII, p. 672 (1879). — 7) WINOGRADSKY u. OMELIANSKI, Centr. Bakt. (II), Bd. V, p. 329 (1899).

Kohlenstoffnahrung darstellt als organische Säuren [JENSEN¹⁾]. Diese Fälle sind noch einer speziellen ausführlichen Würdigung in den folgenden Paragraphen zu unterziehen.

Mit dem Zurücktreten der Bedeutung der Stickstoffverbindungen als Quelle für Betriebsenergie bei den übrigen Bakterienformen steht es in Verbindung, wenn der Nährwert einer organischen Stickstoffverbindung auch durch ihre Stellung unter den Kohlenstoffverbindungen mitbestimmt wird. In zahlreichen Fällen, denen wir bei den höheren Pilzen ganz allgemein begegnen, ist es entschieden vorteilhaft für das Gedeihen der Organismen, über eine gesonderte Kohlenstoff- und Stickstoffquelle zu verfügen, wobei für die erstere Zucker sehr allgemein den Vorrang in der Eignung besitzt. Die Stickstoffverbindung wird in der Regel nur dann maximal ausgenützt, wenn eine treffliche Kohlenstoffquelle gleichzeitig zur Verfügung steht. Nicht unerwartet wird uns bei Beachtung dieser Verhältnisse der Fall erscheinen, daß dieselbe Stickstoffverbindung ungleichen Nährwert als Baustoff besitzt, wenn verschiedene geeignete Kohlenstoffverbindungen mit ihr zugleich dargeboten werden. So gaben BOEKHOUT und OTT DE VRIES²⁾ für *Bacillus fuchsianus* an, daß er durch Ammoniaksalze seinen N-Bedarf wohl bei Darreichung von Weinsäure, nicht aber bei Darreichung von Oxal- (oder Zitronensäure) decken könne. Die Essigbakterien nützen nach HOYER³⁾ Pepton, Asparagin nur bei Gegenwart von Glykose aus. Die Verhältnisse liegen in solchen Fällen sehr verwickelt, und unter anderem hat man auch den „elektiven Stoffwechsel“ [PFEFFER⁴⁾] dabei wohl in Betracht zu ziehen.

Man mag im allgemeinen ein Parallelgehen des „Nährwertes“ von Stickstoffverbindungen mit der Tauglichkeit der Verbindungen zur Eiweißsynthese annehmen, und es ist wohl kaum ein Zufall, daß die direkten Hydrationsprodukte der Proteinsubstanzen: Monamino-säuren, Diamino-säuren, Glukosamin weitverbreitet eine ausgezeichnete Stickstoffnahrung abgeben. Für Bakterien sind jedoch diese Verhältnisse methodischer Schwierigkeiten halber noch wenig bekannt, und es hält derzeit schwer, ein halbwegs allgemein gültiges Gesetz hierfür aufzustellen.

NÄGELI⁵⁾ war wohl der erste, welcher sich bemühte, allgemein leitende Prinzipien für die Tauglichkeit von Stickstoffverbindungen als Bakteriennährstoffe zu finden, doch hat sich NÄGELIS Folgerung, daß der NH_2 -Stickstoff allgemein am günstigsten wirkt, weniger der NH -Stickstoff, noch schlechter der NO - und CN -Stickstoff in der Folge nicht bewährt, da sich zu viele Ausnahmen ergeben und die oben erwähnten Abhängigkeitsverhältnisse zwischen Kohlenstoff- und Stickstoffnahrung das Gesamtbild oft proteusartig veränderlich erscheinen lassen. Das Tatsachenmaterial ist überdies noch viel zu dürftig, und viele Untersuchungen lassen die notwendige weitausgreifende Disposition der Experimente vermissen. Direkt widerlegt ist die NÄGELISCHE Theorie durch die Beobachtungen über die Assimilation von Nitrilen: Acetonitril [REINKE⁶⁾]; Mandelsäurenitril [PFEFFER⁷⁾]. Ferner wird nach

1) H. JENSEN, Centr. Bakt. (II), Bd. III, p. 622 (1897). — 2) F. W. J. BOEKHOUT u. J. OTT DE VRIES, Centr. Bakt. (II), Bd. III, p. 497 (1898). — 3) D. P. HOYER, *ibid.*, p. 867. — 4) W. PFEFFER, Jahrb. wiss. Botan., Bd. XXVIII, p. 205 (1895). — 5) S. AMB. 1, p. 96. 6) REINKE, Untersuch. a. d. Laborat. Göttingen, 1888, Heft. III, p. 37. — 7) PFEFFER, Pflanzenphysiologie, 2. Aufl., Bd. I, p. 398. Auch FERMI, Centr. Bakt., Bd. XV, p. 722 (1894).

BOKORNY¹⁾ auch Trinitrocellulose durch Bakterien verarbeitet. Stickstoffwasserstoffsäure Salze sind nach LOEW²⁾ und SCHATTENFROH³⁾ starke Gifte und $\frac{1}{20}$ - bis $\frac{1}{100}$ -Lösungen von N_3Na töten bereits ab. Auf die einzelnen Untersuchungen über die N-Ernährung von Bakterien einzugehen, ist aus den angedeuteten Gründen schwer möglich, überdies beziehen sich ältere Arbeiten, wie jene von JAKSCH⁴⁾ über die Ernährung des „Harnstoffpilzes“ auf unkontrollierbare Bakteriengemenge. Es seien nur kurz namhaft gemacht die interessanten Untersuchungen von PROSKAUER und BECK⁵⁾ über die Stickstoffernährung der Tuberkelbacillen, diejenigen ELJKMANS⁶⁾ über *Photobacterium javanense*, welches ausschließlich Pepton unter den gebotenen Bedingungen assimilierte, von PÉRÉ⁷⁾ und PFAUNDLER⁸⁾ über *Bacterium coli*, von LIESENBERG und ZOPF⁹⁾ über *Leuconostoc mesenteroides* und *Bacterium vernicosum*, von CHARRIN und DISSARD¹⁰⁾ über *Bacillus pyocyaneus*, von BEHRENS¹¹⁾ über *Bacillus „lupuliperda“*, von SCHREIBER¹²⁾ über *Bacillus subtilis*, *anthracis* und *tumescens*, von HUEPPE¹³⁾ über Milchsäurebacillen, die wertvollen Angaben von CHUDJAKOW¹⁴⁾ über die Stickstoffversorgung der anaeroben Buttersäuregärungserreger, die Untersuchungen von LOEW und KOZAI¹⁵⁾ über *Micrococcus prodigiosus* und die Zusammenstellungen von BOKORNY¹⁶⁾. Nach diesen Daten ist Asparagin sehr allgemein eine gute N-Quelle, ebenso auch andere Aminosäuren. Wie divergent aber bezüglich anderer Substanzen die Resultate ausfielen, zeigt sich unter anderem beim Harnstoff, welchen *Pyocyaneus*, *Coli*, *Photobact. javanense*, Tuberkelbacillen nicht verarbeiten sollen, während ihn viele Bakterien, darunter die anaeroben Buttersäuregärer, wohl verwenden können; Tuberkelbacillen sollen, wie angegeben wird, wohl Biuret, nicht aber Harnstoff assimilieren. Nitrate sind häufig untauglich (was noch bei höheren Pilzen beobachtet wird). Nach DEMOUSSY¹⁷⁾ führen Bodennmikroben nicht nur Methylamin und Trimethylamin in NH_3 über, sondern auch komplexe Basen mit ringförmig geschlossener Kette: Anilin, Pyridin, Chinolin, wenngleich sehr langsam. LUTZ¹⁸⁾ fand eine merkliche Ausnutzung von Alkaloiden bei Gegenwart von Ammoniakstickstoff. LOEW¹⁹⁾ gab an, daß Pyridin, Pikrinsäure, Nitransilsäure, Nitrobenzoesäure, Äthylendiamin weder giftig noch nährend wirken. Nach allem ist es noch eine mißliche Sache, Verallgemeinerungen hinsichtlich Nährfähigkeit und chemischer Konstitution von Stickstoffverbindungen zu machen, und einschlägige Bemühungen, wie jene O. LOEWS, sind einstweilen mit Vorsicht aufzunehmen.

Von Interesse ist auch das Studium der den Mikroben des Humusbodens zur Verfügung stehenden Stickstoffverbindungen. Damit haben

1) BOKORNY, Chem.-Ztg., Bd. XX, p. 985 (1896). — 2) O. LOEW, Chem. Centr., 1891, Bd. I, p. 34; 1892, Bd. I, p. 51. — 3) SCHATTENFROH, Arch. Hyg., Bd. XXVII, p. 231 (1896). — 4) R. v. JAKSCH, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. V, Hft. 6. — 5) S. Ann. 4, p. 96. — 6) ELJKMAN, Koch Jahresber., 1892, p. 71. — 7) PÉRÉ, Ann. Inst. Past., Tome VI, p. 512 (1892). — 8) PFAUNDLER, Centr. Bakt. (I), Bd. XXXI, p. 113 (1902). — 9) C. LIESENBERG u. ZOPF, Zopfs Beitr., Hft. 1 (1892). — 10) A. CHARRIN u. A. DISSARD, Compt. r. soc. biol., 1893, p. 182. — 11) J. BEHRENS, Wochenschr. Brauerei, 1896, p. 802. — 12) O. SCHREIBER, Centr. Bakt. (I), Bd. XX, p. 353 (1896). — 13) F. HUEPPE, Mitteil. kais. Gesundheitsamt. Bd. II, p. 309 (1885). — 14) N. CHUDJAKOW, Centr. Bakt. (II), Bd. IV, p. 391 (1898). — 15) O. LOEW u. Y. KOZAI, Bull. Coll. Agric. Tokyo, Vol. V, p. 137 (1902). — 16) BOKORNY, Pflüg. Arch., Bd. LXVI, p. 114 (1897). — 17) E. DEMOUSSY, Compt. rend., Tome CXXVI, p. 253 (1898). — 18) L. LUTZ, Bull. soc. bot. France, Bd. L, p. 118 (1903). — 19) O. LOEW, Centr. Bakt., Bd. IX, p. 659 (1891); Bd. XI, p. 361 (1892); Biolog. Centr., Bd. X, p. 577 (1890).

sich Arbeiten von LOGES¹⁾, DOJARENKO²⁾ und ANDRÉ³⁾, ferner von NIKITINSKY⁴⁾ befaßt. Nach DOJARENKO macht der Aminosäuren-N einen sehr bedeutenden Anteil des Humusbodens-N (22 bis 70 Proz.) aus. Der Gehalt an leicht abspaltbarem Amid-N ist hingegen gering.

Anhangsweise sei auf Untersuchungen über die Stickstoffversorgung von Myxomyceten hingewiesen. POTTS⁵⁾ studierte die Ernährung von Dictyostelium mucoroides (sowie des symbiontisch damit verbundenen Bacterium fimbriatum). Hier soll Ammoniumnitrat ausgezeichnet als Stickstoffquelle geeignet sein, obgleich weder andere Nitrate noch andere Ammonsalze besonders gut wirken. Aminosäuren, sowie Eiweißstoffe werden assimiliert und sind treffliche N-Quellen, ebenso Harnsäure, weniger gut Hippursäure und Urethan.

§ 2.

Die Stickstoffversorgung der Sproßpilze.

Seit PASTEUR gezeigt hat, daß Hefen unter Darreichung von Ammoniumsalzen als Stickstoffquelle ihr Gedeihen finden, wurde die Stickstoffernährung der Sproßpilze von verschiedenen Seiten gründlich untersucht. Trotz allem stehen noch zahlreiche Fragen auch hier offen. Wie BEIJERINCK⁶⁾ betonte, bevorzugen die Hefen ausgesprochen die Darreichung gesonderter N- und C-Quellen; man kann zwar Wein- und Bierhefe durch Asparagin allein als gemeinsame C- und N-Quelle ernähren, doch erreicht sie ihr volles Gedeihen unter vollständiger Ausnützung der Nahrungsmaterialien erst in Asparagin-Zuckerlösung.

Albumosen (z. B. WITTE-Pepton) sind bekanntlich für Hefen eine treffliche Stickstoffnahrung [A. MAYER⁷⁾, BOKORNY⁸⁾]. Wenn Albumin, Legumin u. a. native Proteinstoffe bei Hefe und Mycoderma [SCHULZ⁹⁾] ein schlechtes Resultat gaben, so liegt dies wohl nur daran, daß bei Anwendung fester Proteine das proteolytische Hefeenzym nicht genügend in der Außenflüssigkeit wirken konnte (da es sich um ein „intracelluläres Enzym“ handelt) und gelöste Proteide inungenügender Menge in die Zellen eintreten¹⁰⁾.

Aminosäuren dürfen als ebensogute Stickstoffnahrung für Sproßpilze angesehen werden. Besonders das Asparagin wurde viel untersucht: A. MAYER, BOKORNY, A. SCHULZ, BEIJERINCK, KUSSEROW¹¹⁾, SOLDAN¹²⁾, LAURENT¹³⁾, DUCLAUX¹⁴⁾ und LANGE¹⁵⁾ berichten hierüber. Das

1) G. LOGES, Landw. Versuchstat., Bd. XXXII, p. 201 (1885). — 2) A. DOJARENKO, *ibid.*, Bd. LVI, p. 311 (1902). — 3) G. ANDRÉ, *Compt. rend.*, Tome CXXXV, p. 1353 (1902); Tome CXXXVI, p. 820 (1903). — 4) J. NIKITINSKY, *Jahrb. wiss. Bot.*, Bd. XXXVII, p. 365 (1902). — 5) G. POTTS, *Flora*, 1902, Erg.-Band, p. 281. — 6) BEIJERINCK, *Centr. Bakt.*, Bd. XI, p. 68 (1892). — 7) A. MAYER, *Untersuch. üb. alkohol. Gärung*, 1869; *Gärungschemie* (1902), 5. Auflage, p. 134. — 8) TH. BOKORNY, *Dingl. polytech. Journ.*, 1897; *Centr. Bakt.* (II), Bd. IX, p. 674 (1902). — 9) A. SCHULZ, *Just Jahresber.*, 1877, p. 84. — 10) Über positive Ergebnisse mit Eidotterproteinen berichtete MACH, *Annal. Önolog.*, Bd. IV, p. 372. — 11) R. KUSSEROW, *Brennereizeitung*, No. 318, Bd. XIV (1897); *Kochs Jahresber.*, 1897, p. 84. — 12) C. SOLDAN, *Kochs Jahresber.*, 1898, p. 82. — 13) E. LAURENT, *Ann. Inst. Past.*, Tome III, p. 362 (1889); *Ann. soc. belg. micr.*, Tome XIV (1890). — 14) DUCLAUX, *Traité Microbiol.*, Tome III, p. 205. Über Assimilation von Guanin, Allantoin, Kreatin etc. durch Hefe vgl. SCHULZ, l. c., RÖSLER u. BIALOBLOCKI, *Ann. Ön.*, Bd. I, p. 55. — 15) H. LANGE, *Wochenschr. Brauer.*, Bd. XVI, p. 49 (1899).

Asparagin gewinnt wegen seines vorteilhaften Einflusses auf den Gärungsverlauf auch praktische Bedeutung. Übrigens wirken Lencin, Glutamin, Glykokoll und Tyrosin nach LAURENT und BOKORNY ebenfalls sehr günstig. Nach HESS¹⁾ wird durch derartig günstige N-Quellen wie Pepton und Aminosäuren auch die Invertinbildung sehr gefördert. Nach WENT und PRINSEN GEERLIGS²⁾ bietet *Saccharomyces Vordermanni* analoge Verhältnisse wie Bierhefen.

Bezüglich der N-Versorgung durch Säureamide differieren die Resultate. LAURENT fand Acetamid, wie Formamid, untauglich, während MACH³⁾ das Acetamid brauchbar fand. Auch Harnstoff wurde von BELJERINCK unbrauchbar gefunden, während dieses Amid in früheren Untersuchungen von MAYER, ferner für *Mycoderma* von SCHULZ, und Sacch. *Vordermanni* durch WENT und PRINSEN GEERLIGS als verarbeitbar angegeben wurde. Daß beide Resultate unter differenten Vegetationsbedingungen eintreffen können, lehren die Beobachtungen von THOMAS³⁾, wonach Hefe bei Harnstoffdarreichung in 10-proz. Zuckerlösung schwach, in 20-proz. Zuckerlösung aber kräftig gedeiht. Für Ammonbikarbonat ergaben sich ähnliche Verhältnisse, und weitere Versuche zeigten, daß gleichzeitige Darreichung von NH_3 -Stickstoff die Verarbeitung anderweitiger sonst nicht guter N-Quellen deutlich unterstützt. Derartige Eventualitäten wird man fortan zu beachten haben, wenn man verschiedene Stickstoffverbindungen hinsichtlich ihrer Nährfähigkeit prüft. Widersprüche bezüglich der Tauglichkeit einzelner Alkylamine zwischen LAURENT und BOKORNY werden sich vielleicht in ähnlicher Weise aufklären lassen. Auch werden, wie LAURENT schon angab, einzelne Alkaloide unter bestimmten Bedingungen brauchbar sein, während negative Resultate, wie sie BOKORNY, FERMI und POMPONI⁴⁾, CHARPENTIER⁵⁾ erhielten, nicht immer und unter allen Umständen sich ergeben müssen. Kein einziges Pflanzenalkaloid scheint sich übrigens als sehr giftig erwiesen zu haben, so daß erst 5 Proz. Strychninchlorhydrat tötet, 5 Proz. Morphin, 0,3 Proz. Cocain, aber noch keinen Einfluß ausüben. FERMI fand $\frac{1}{2}$ Proz. Nikotin oder 5 Proz. Chinin tödlich.

Entschieden giftig wirken Cyanwasserstoff, noch mehr Dicyan (O. LOEW, und TSUKAMOTO⁶⁾], ferner Azoimidsulfat [O. LOEW⁷⁾], und Hydrazin (Diamid).

A. MAYER hat 1869 zuerst darauf hingewiesen, daß Nitrate im Gegensatz zu Ammoniumsalzen von Hefen sehr schlecht assimiliert werden. SCHULZ fand dasselbe für *Mycoderma*. Spätere Untersuchungen von LAURENT und BELJERINCK lieferten dasselbe Ergebnis; nach BELJERINCK sind Nitrate nur für manche Arten, Nitrite aber für gar keine Sproßpilze als N-Quellen verwendbar. Ammonsalze werden aber nach LOEW⁸⁾ noch in Konzentrationen bis zu 10 Proz. (NH_4Cl) vertragen, freies NH_3 ist jedoch stark schädlich. LAURENT hat die Frage aufgeworfen, ob nicht die Nitrate durch eine in der Zelle stattfindende Reduktion zu Nitriten schädlich wirken. EVANS⁹⁾ meinte diese Ansicht ablehnen zu dürfen.

1) Fr. HESS, Kochs Jahresber., 1897, p. 105. — 2) F. A. WENT u. H. C. PRINSEN GEERLIGS, Centr. Bakt. (II), Bd. I, p. 505 (1895). — 3) P. THOMAS, Compt. rend., Tome CXXXIII, p. 312 (1901). — 4) CL. FERMI u. E. POMPONI, Centr. Bakt. (II), Bd. II, p. 577 (1896). — 5) A. CHARPENTIER, Compt. r. soc. biol., Tome XVII, p. 83 (1885). — 6) O. LOEW u. TSUKAMOTO, Centr. Bakt. (II), Bd. I, p. 377 (1895). — 7) O. LOEW, Ber. chem. Ges., Bd. XXIII p. 3203 (1890); Bd. XXIV, p. 2947 (1891). — 8) O. LOEW, Pflüg. Arch., Bd. XXXV, p. 509. 9) EVANS, Kochs Jahresber., 1896, p. 92.

Es wird aber an anderer Stelle darzulegen sein, daß in dem Hefepreßsaft vielleicht ein Nitrateretzendes Enzym vorkommt. Die „Sekretion stickstoffhaltiger Substanzen“ durch Hefe bei Behandlung mit Wasser und Salzlösungen, wie sie bei GAYON und DUBOURG¹⁾ beschrieben, ist wohl nur auf Exosmose aus toten und nicht mehr intakten Zellen zu beziehen.

§ 3.

Stickstoffversorgung und Eiweißsynthese bei höheren Pilzen.

Die Erfahrungen, welche bis jetzt über die Stickstoffernährung von eigentlichen Pilzen (von Saccharomyces abgesehen) vorliegen, betreffen nur relativ wenige Formen aus den Reihen der Saprolegnien, Mucorineen, Basidiobolus, dann Konidienformen von Ascomyceten (Penicillium, Aspergillus, Botrytis), endlich Ustilagoarten, und geben kaum das Recht, ein Urteil von umfassender Geltung für die Mehrzahl der Pilze abzugeben. Soweit bekannt, gilt für die höheren Pilze ebenfalls das Gesetz, daß Stickstoffverbindungen ihren vollen Nährfekt erst dann entfalten, wenn ihnen gleichzeitig eine gut taugliche Kohlenstoffquelle beigelegt wird, und vor allem erst in Gegenwart von Zucker. So entwickelte Aspergillus niger in meinen eigenen Versuchen²⁾ in der gleichen Zeit und unter den gleichen Bedingungen, da er auf 3 Proz. Rohrzucker $\frac{1}{4}$ 1 Proz. Asparagin 600 mg Trockensubstanz erzeugte, auf 4 Proz. Asparagin allein nur 20 mg Trockensubstanz. Von dem Einflusse der Kohlenstoffquelle auf die Ausnützung gleichzeitig dargereichten Asparagins (1 Proz.) auf die Stickstoffausnützung und die Trockengewichtszunahme gibt nachfolgende Tabelle Aufschluß.

Als C-Quelle	Trockengewicht	Von 100 Teilen dargebotenem N wurden ausgenützt
Methylal	53,5 mg	6,05
Äthylenglykol	74,3 „	8,39
Glyzerin	288,6 „	32,6
Erythrit	323,8 „	36,58
l-Arabinose	350,0 „	39,55
l-Xylose	512,7 „	57,9
d-Fruktose	523,7 „	59,17
Inulin	619,6 „	70,0
Glukoheptose	35,4 „	4,0
d-Glukonsäure	253,8 „	23,5
Quercit	325,0 „	36,7

Zahlreiche andere Daten sind an dem angeführten Orte zu ersehen.

Daß sowohl Albumosen (z. B. WITTES Pepton) als die bei der Eiweißhydrolyse entstehenden Aminosäuren ausgezeichnete Stickstoffnahrung für die Pilze darstellen, haben wohl alle einschlägigen Untersuchungen ergeben, und ich versuchte zu zeigen (l. c.), daß bei Aspergillus nur geringe Unterschiede in der Nährfähigkeit bei diesen Aminosäuren konstatiert werden können. Dies ergab sich unter anderem auch für den Sooripilz [LIROSSIER und ROUX³⁾], für Rhizopus oryzae [WENT

1) GAYON u. DUBOURG, Compt. rend., Tome CII, p. 978 (1886). — 2) Vgl. F. CZAPEK, Hofmeisters Beitr., Bd. I, p. 538; Bd. II, p. 557; Bd. III, p. 47 (1902). — 3) G. LIROSSIER u. ROUX, Compt. rend., Tome CX, p. 355 (1890).

und PRINSEN (GEERLIGS¹⁾], für *Cladosporium*, *Hormodendron*, *Dematium* [SCHOSTAKOWITSCH²⁾], für *Basidiobolus ranarum* [RACIBORSKI³⁾], für *Mucor proliferus* [SCHOSTAKOWITSCH⁴⁾], *Thamnidium elegans* [BACHMANN⁵⁾], *Sporodinia grandis* und *Saprolegnia mixta* [KLEBS⁶⁾]. Die Eignung von Asparagin wurde besonders von NAKAMURA⁷⁾ geprüft. Die Angaben von HERZBERG⁸⁾, wonach Asparagin für einzelne Ustilagoformen unverwendbar ist, beziehen sich nur auf zuckerfreie Nährlösungen, und bei Gegenwart von Zucker dürften auch alle Ustilagoarten Albumosen und Aminosäuren ausgezeichnet ausnützen können.

In meinen oben zitierten Arbeiten habe ich versucht, Beziehungen herzustellen zwischen der hohen Eignung der Aminosäuren und der Notwendigkeit, daß zu der Eiweißsynthese im Pilzorganismus fertige Aminosäuren nötig sind, und daß diese, wenn sie nicht schon in der Nahrung vorhanden sind, als erstes Stadium der Eiweißsynthese formiert werden müssen. Eine Erweiterung der einschlägigen Erfahrungen brachten Versuche von EMMERLING⁹⁾, in denen unter anderem auch gezeigt wurde, daß die neu aufgefundenen Eiweißhydratationsprodukte wie Pyrrolidinkarbonsäure und Serin ebenso günstig wirken. Von großer Bedeutung ist die Feststellung EMMERLINGS, daß nur die (bei der Eiweißhydrolyse ausschließlich entstehenden) α -Aminosäuren tauglich sind, nicht aber die synthetisch zugänglichen β - und γ -Aminosäuren. Die Stereoisomerie der Aminosäuren spielt ebenfalls eine Rolle. SCHULZE und BOSSHARD¹⁰⁾, ferner MENOZZI und APPIANI¹¹⁾ fanden, daß bei Kultur von *Penicillium* auf inaktivem Leucin oder *i*-Glutaminsäure die rechtsdrehende Modifikation verbraucht wird, während die linksdrehende Modifikation zurückbleibt. FISCHER¹²⁾ konstatierte, daß Schimmelpilze aus *r*-Alanin nur das *d*-Alanin verarbeiten. Es sind also nicht alle optischen Isomeren der α -Aminosäuren zur Eiweißsynthese gleich gut geeignet. Im weiteren wird es eine wichtige Aufgabe sein, die künstlich darstellbaren „Polypeptide“ FISCHERS hinsichtlich ihrer Eignung zur Ernährung und Eiweißsynthese von Schimmelpilzen zu prüfen. Einige Andeutungen über Zusammenhang zwischen der Konstitution der Aminosäuren und ihrer hervorragenden Verwendbarkeit bei der Eiweißsynthese durch Schimmelpilze ergeben sich aber bereits auch aus meinen eigenen Erfahrungen. Weil die aromatischen Aminosäuren (Anthranilsäure, *m*- und *p*-Aminobenzoesäure), welche die

NH_2 -Gruppe in der Gruppierung $\begin{array}{c} =\text{C} \\ \diagup \\ -\text{C}-\text{NH}_2 \end{array}$ besitzen, unvergleich-

lich schlechter ausgenützt werden als die aliphatischen α -Aminosäuren (*m*-Aminobenzoesäure gab 80 mg, die Paraverbindung 28,4 mg, Anthranilsäure nur 7 mg Pilzerte), liegt es nahe, der nur in den aliphatischen Säuren vorhandenen Gruppierung: $-\text{CHNH}_2-$ eine Bedeutung zuzu-

1) S. Ann. 2, p. 101. — 2) W. SCHOSTAKOWITSCH, Flora, 1895, Erg.-Bd., p. 362. — 3) M. RACIBORSKI, Flora, 1896, p. 107. — 4) SCHOSTAKOWITSCH, Flora, 1897, Erg.-Bd., p. 88; *Amylomyces* ist untersucht von M. NIKOLSKI, Centr. Bakt. (II), Bd. XII, p. 667 (1904). — 5) J. BACHMANN, Bot. Ztg., 1895, p. 107. — 6) G. KLEBS, Beding. d. Fortpflanz. bei einigen Algen u. Pilzen (1896); Jahrbüch. wiss. Bot., Bd. XXXII, p. 23, 36 (1898); Bd. XXXIII (1899). — 7) P. NAKAMURA, College Agric. Tokyo, Vol. II, p. 468 (1897). — 8) P. HERZBERG, Zopfs Beiträge, 1895. — 9) O. EMMERLING, Ber. chem. Ges., Bd. XXXV, p. 2289 (1902). — 10) E. SCHULZE u. BOSSHARD, Ber. Chem. Ges., Bd. XVIII, p. 388 (1885); SCHULZE u. LIKIERNIK, ibid., Bd. XXIV, p. 669 (1891). — 11) A. MENOZZI u. G. APPIANI, Chem. C., 1894, Bd. I, p. 463. — 12) E. FISCHER, Ber. chem. Ges., Bd. XXXII, p. 2451 (1899).

teilen. Diese Meinung wird auch dadurch bestätigt, daß das Benzylamin

$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2$ dem Anilin $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ bedeutend an Nährwert überlegen ist. Da wir andererseits wissen, daß die α -Stellung der $-\text{CHNH}_2-$ -Gruppe notwendig ist, so stellt sich ein ungezwungener Zusammenhang mit der durch F. HOFMEISTER und E. FISCHER begründeten Anschauung heraus, wonach die Aminosäurereste aus Imid-artiger Verkettung bei der Eiweißhydrolyse hervorgehen, im Schema $-\text{NH}-\text{CH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}-\text{CO}-$, so daß die Erfahrungen über

pilzliche Eiweißsynthese diese Theorie in erwünschter Weise unterstützen können.

Wenn die Ansicht richtig ist, daß der Weg zur Synthese der Eiweißstoffe im Pilzorganismus über die Bildung von Aminosäuren führt, so muß eine Beziehung vermutet werden, zwischen der Eignung von differenten Stickstoffverbindungen zur Bildung von Aminosäuren und ihrem Nährwert. Solche Beziehungen haben sich in meinen Untersuchungen (l. c.) in der Tat mehrfach als wahrscheinlich erwiesen; doch läßt uns noch viel zu häufig die führende Hand der Chemie im Stiche und die Sicherheit des Versuchserfolges steht in vielfacher Abhängigkeit zu zahl-reichen bekannten und unbekannten Faktoren. Wenigstens für einzelne bestimmte Fälle ist ein genetischer Zusammenhang zwischen Alkylaminen und Aminosäuren, z. B.

Methylamin $\text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2 + \text{CO}_2 = \text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{COOH}$ Aminoessigsäure
und zwischen oxyfettsauren Ammonsalzen und Aminosäuren, z. B.

Glykolsaures Ammon $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{COONH}_4 = \text{CH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$
chemisch erwiesen. In der Tat sind, wie sichergestellt werden konnte, die allermeisten normal gebauten Amine [LUTZ¹], CZAPEK] und oxyfett-sauren Ammonsalze (CZAPEK l. c.) auffällig gute Stickstoffquellen. Dazu kommt noch die Überlegung, daß bei der Eiweißzersetzung durch Bak-terien und durch Enzyme ein Übergang von Aminosäuren in Amine durch CO_2 -Abspaltung, und von Aminosäuren zu Oxyssäuren durch Ammoniak-
abspaltung mehrfach aufgefunden worden ist. Die Versuchung, diese Vorgänge als reversible Enzymwirkungen aufzufassen, liegt derzeit nahe, und man könnte solche Erfahrungen vielleicht als die ersten Ansätze zu einer befriedigenden Auffassung der Synthese von Aminosäuren und von Eiweißstoffen im Organismus betrachten.

Von Säureamiden ist das Acetamid von mir für Aspergillus, von anderen Forschern für den Soorpilz und für Basidiobolus als gute Stick-stoffquelle befunden worden. Die anderen homologen Amide sind meist schlechte Nährstoffe. Möglicherweise ist Acetamid wegen seiner Kon-stitution: $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{NH}_2$ geeignet zu Verkettungen, wie sie sich zwischen Aminosäureresten bei der Polypeptidbildung vollziehen. Die Säurenitrile, darunter auch das Phenylglykolsäurenitril im Amygdalin sind zwar teilweise brauchbar, doch nie mehr als sehr mäßige Stick-stoffquellen. LUTZ²) berichtet über analoge Erfahrungen. Harnstoff ist für Aspergillus unter die guten N-Quellen zu rechnen, doch deuten ver-schiedene Angaben in der oben zitierten Literatur³) darauf hin, daß

1) L. LUTZ, Congrès des soc. savant., 1900. — 2) L. LUTZ, Recherch. sur la nutrition des végétaux à l'aide de substances azotées. Thèse, Paris 1898. p. 79 ff.

3) Vgl. auch die negativen Befunde von BOKORNY, Chem.-Ztg., Bd. XX, p. 69 (1896); DIAKONOW, Ber. bot. Ges., Bd. IV, p. 386 (1887).

nicht alle Pilze auf Harnstoffdarreichung in gleich guter Weise durch kräftiges Gedeihen reagieren. Möglicherweise gibt es auch hier Bedingungen, unter denen bei derselben Pilzart Harnstoff geringeren und höheren Nähreffekt zeigt. Auch Dimethylharnstoff, Biuret, Äthyl-Karbaminsäureester, Guanidin¹⁾ sind nach eigenen Erfahrungen gute Nährstoffe für *Aspergillus*. Die Ureide Hydantoin, Allantoin, Methyluracil, Parabansäure, Oxalur-, Barbitur-, Dialursäure, Alloxan, Harnsäure wirken noch besser, das Koffein hingegen nur wenig.

Ammoniaksalze hängen, wie ich für *Aspergillus* konstatierte, in ihrer Nährwirkung sehr ab von der elektrolytischen Dissociation und dem Nährwerte des Anions (Säurerestes). So wirken die wenig dissociierten Ammoniaksalze der Essigsäurereihe, deren Anion überdies geringe Nährwirkung besitzt, bei *Aspergillus* sehr schlecht. Das Gleiche gilt von jenen anorganischen Ammoniaksalzen, die sehr stark dissociiert sind, wo aber nur die NH_4 -Ionen verarbeitet werden, hingegen Anionen, welche schon in großer Verdünnung schädlich wirken (Cl , in mäßigem Grade auch SO_4) unbenützt zurückbleiben²⁾. Ein Parallelstück hierzu bilden die [relativ viel schwächer als Salmiak³⁾] dissociierten Chlorhydrate der Alkylamine, welche aber wegen der höheren Dissociation besser sind als die Acetate der Amine. Phosphorsaures und glyzerinphosphorsaures Ammon wirken vermöge ihrer Anionen und der Dissociation gut. Auch bei den oxyfettsauren Ammonsalzen ist die höhere Dissociation ein unterstützendes Moment; oxalsaures Ammon ist für *Aspergillus* sehr gut geeignet. Hydroxylamin, sowie dessen Sulfosäure [SUZUKI⁴⁾] sind unbrauchbar, desgleichen die Amidosulfonsäure [LOEW⁵⁾].

Bezüglich der Ernährung von Pilzen mit Nitraten hob bereits LAURENT⁶⁾ richtig hervor, daß verschiedene Untersuchungsobjekte differieren, und die einen mit Ammonsalzen besser gedeihen als mit Nitraten, während die anderen keinen Unterschied machen oder selbst Nitrate vorziehen. *Aspergillus niger* wächst mit KNO_3 schlechter als mit Ammonphosphat, aber besser als mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (CZAPEK l. c.). Ammonnitrat wirkt besser als KNO_3 , aber nicht ganz so gut wie $\text{NH}_4 \cdot \text{H}_2\text{PO}_4$. Nach BOKORNY⁷⁾ kann auch Trinitrocellulose verwertet werden. Ich sah *Aspergillus* ferner auf Nitromethan schwach gedeihen. Über einige auffällige formbildende Reize, welche bei Ernährung von *Aspergillus* mit $\text{NH}_4 \cdot \text{NO}_3$ beobachtet wurden, hat TANRET⁸⁾ berichtet.

Empirisch feststellen ließ sich für *Aspergillus* mäßig gute Stickstoffentnahme aus Methylhydrazin und Rhodannatrium⁹⁾, eine geringe

1) Über Guanidin ferner J. KAWAKITA, Bull. Agricult. Coll. Tokyo, Vol. VI, p. 181 (1904). — 2) Vgl. hierzu auch C. TANRET, Bull. soc. chim. (3), Tome XVII, p. 914 (1897). Meine Auffassung wurde auch durch J. NIKITINSKY, Jahrb. wiss. Botan., Bd. XL, p. 15 (1904), bestätigt. Es scheint, als ob die Empfindlichkeit gegen die Säure-Anionen in den Keimungsstadien des Pilzes viel größer wäre als später. NIKITINSKY zeigte ferner, wie man durch Neutralisation der rückbleibenden Anionen durch Marmorzusatz das Chlorammon zu einer dem NH_4 -Tartrat mindestens gleichwertigen N-Quelle machen kann. Daß man, wie NIKITINSKY, bewies, durch einen Zusatz eines anderen Ammoniaksalzes mit leicht assimilierbarem Anion (Tartrat) den Pilz vor dem Einfluß der steigenden Acidität schützen kann, ist ebenfalls chemisch verständlich. — 3) Damit erledigen sich auch die Bemerkungen O. LOEWS, Hofmeist. Beitr., Bd. IV, p. 249 (1903). — 4) S. SUZUKI, Bull. Coll. Agric. Tokyo, Vol. V, p. 491 (1903). — 5) O. LOEW, Chem. News, Vol. LXXIV, p. 277 (1896); MAENO, Chem. C., 1897, Bd. I, p. 936. — 6) S. Ann. 13, p. 100. — 7) BOKORNY, Chem.-Ztg., Bd. XX, p. 985 (1896). — 8) C. TANRET, Compt. rend., Tome CXXIII, p. 948 (1896). — 9) Hierzu auch A. FERNBACH, Compt. rend., 7. juillet 1902; J. H. KASTLE u. E. ELVOVE, Amer. Chem. Journ., Vol. XXXI,

Aufnahme aus Ferrieyankali und Nitroprussidnatrium; negativ war der Erfolg bei Darreichung von Ferrocyankali, Äthaldoxim und Acetoxim. In meinen citierten Arbeiten findet man auch eingehendere Darstellung der Verarbeitung aromatischer N-Verbindungen, unter denen mehrfach hydroxylierte Derivate, wie gallussaures Ammon, durch ihren Nährwert hervorragen. Theoretisch wichtig ist die hohe Eignung der hydrierten Benzolkörper, und chinasaures Ammon allein als C- und N-Quelle dargereicht, kommt in seiner Wirkung den Zuckerarten näher als irgend eine aliphatische oder aromatische Verbindung. Daß der Pyridinring relativ leicht in manchen Fällen durch die Stoffwechseltätigkeit der Pilze gesprengt werden kann, lehren meine günstigen Resultate mit nikotinsaurem Natron bei *Aspergillus*. Bekannt ist auch die Ansiedlung von Pilzmycelien in Chininlösungen¹⁾. Zur Verarbeitung cyklischer Verbindungen durch *Aspergillus* hat kürzlich auch LUTZ²⁾ Mitteilungen gemacht, ebenso über Verarbeitung von Alkaloiden.

Mehr als die Erfahrung, daß zur Eiweißsynthese bei den untersuchten Pilzen Gegenwart (eventuell leicht mögliche Bildung) von Aminosäuren und Zucker die günstigsten Bedingungen schaffen, ist hinsichtlich des so wichtigen Prozesses der biologischen Eiweißsynthese bei Pilzen nicht bekannt, und die weiteren Vorgänge der Proteinsynthese sind noch nicht im geringsten aufgehehlt.

Wenn im Sinne des von VAN T'HOFF geäußerten Gedankens in der Trypsinwirkung ein reversibler Vorgang zu erblicken wäre, und Trypsin in konzentrierten Aminosäurelösungen Eiweiß zu bilden imstande wäre, so würde dies allerdings ein außerordentlicher Fortschritt auf diesem Gebiete sein. Doch liegen bisher keine Erfahrungen vor, auf Grund deren man sich aus empirischen Gründen für oder gegen diese Möglichkeit entscheiden könnte.

Weniger Zutrauen möchte ich den Spekulationen von O. LOEW³⁾ entgegenbringen, welcher zur Eiweißbildung nur die Atomgruppen CHOH und NH₂ als notwendig ansieht, und dem Aldehydcharakter des lebenden Eiweißes sowie den durch die Aldehydgruppen bedingten Bewegungszuständen im lebenden Eiweißmolekül entscheidende Bedeutung beimißt. Jedenfalls hat sich die moderne Richtung der Eiweißchemie und Eiweißphysiologie von dem Boden dieser Hypothesen immer mehr und mehr entfernt.

§ 4.

Die bakterielle Harnstoffspaltung [Harnstoffgärung⁴⁾].

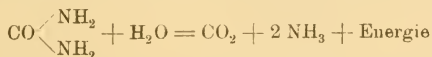
Die aller Orten, wo harnstoffreiche tierische Stoffe abgelagert werden, vorkommende Zersetzung des Harnstoffes in kohlenensaures Ammon wurde bereits von älteren Chemikern, wie VAUQUELIN⁵⁾ und JAUQUEMART⁶⁾

p. 550 (1904). Die Mitteilungen von MOSTYNSKY (Koch, Jahresber. Gärungsorg., Bd. XII, p. 72 [1901]) über Verarbeitung von Senfölen durch Schimmelpilze bringt nicht die nötigen Beweise hierzu.

1) Vgl. F. HEIM, Bull. soc. myc. France, Tome IX, p. 239 (1893). — 2) LUTZ, Bot. Centr., Bd. XCIII, p. 222 (1903); Bull. soc. bot. France, Tome I, p. 118 (1904). — 3) O. LOEW, Biolog. Centr., Bd. X, p. 577 (1890). — 4) Vgl. hierzu besonders die Monographie von P. MIQUEL in Lafars Handbuch d. techn. Mykologie, Bd. III, p. 71 (1904). — 5) VAUQUELIN, Ann. chim. phys. (2), Vol. XXV, p. 423 (1824). — 6) JAUQUEMART, ibid. (3), Vol. VII, p. 149 (1843).

untersucht. DUMAS¹⁾ zog 1830 den richtigen Vergleich dieses chemischen Vorganges, indem er sagte, Harnstoff stehe zum Ammoniumkarbonat in demselben chemischen Verhältnisse wie Oxamid zum Ammoniumoxalat. LIEBIG²⁾ dachte zuerst an den fermentativen Charakter der Harnstoffgärung; doch wurde erst 1860 der biologische Charakter der natürlichen Harnstoffspaltung durch PASTEUR³⁾ erkannt. In der Folge beschäftigten sich mit den Mikroben der Harnstoffgärung MUSCULUS⁴⁾, VAN TIEGHEM⁵⁾ MIQUEL⁶⁾, v. JAKSCH⁷⁾, LEUBE⁸⁾ und BELJERINCK⁹⁾. MIQUEL beschrieb 17 an der Harnstoffgärung in der Natur beteiligte Formen, die er in die Gattungen *Urobacillus*, *Urococcus*, *Urosarcina* einreihete. BELJERINCK erwarb sich um die Methodik der Isolierung dieser Mikroben (durch elektive Züchtung und Anhäufung) und die Kenntnis wichtiger neuer Formen jener Bakterien große Verdienste. Es ist eine biologisch überaus interessante Gruppe von Organismen, die in der Natur allenthalben verbreitet vorkommen, und bei ihrem Wachstum auf Hefewasser-Harnstoffgelatine leicht kenntlich sind, indem die einzelnen Kolonien sich von einem Hofe aus Kalk-(Karbonat und Phosphat)Niederschlägen („Aureole“ und „Iriserscheinung“) umgeben, welche schöne NEWTONsche Farbenringe zeigen. Sobald der Gehalt des Substrates an Ammoniumkarbonat ein Maximum überschritten hat, stellen die Bakterien ihr Wachstum ein; dies erfolgt relativ bald. Entfernt man das gebildete Ammon, so wird das Wachstum eventuell wieder aufgenommen.

Wie MIQUEL konstatierte, ist Pepton für die Harnstoffgärer ein viel besserer Nährstoff als Harnstoff. Wenn auch im normalen Gedeihen der Harnstoffbakterien der Harnstoff als Baustoff und N-Quelle dienen muß, so liegt ein zweites ungemein wichtiges ökologisches Moment in der Bedeutung der Harnstoffspaltung als Energiequelle. Die Harnstoffhydrolyse:



liefert zwar relativ wenig Energie [102 Kalorien, gegenüber Alkoholgärung mit 429 Kal.,] doch hat die Größe des Umsatzes, die sehr bedeutend ist, die geringe Ergiebigkeit des Vorganges auszugleichen. Gelöster Harnstoff leistet bei seiner Umwandlung in gelöstes Ammoniumkarbonat nach BERTHELOT und PETIT¹⁰⁾ eine Wärmeentwicklung von 64–80 Kalorien, je nach der Konzentration. Nach den Erfahrungen,

1) J. DUMAS, *ibid.* (2), Vol. XLIV, p. 273 (1830). — 2) J. LIEBIG, *Chem. Briefe*, p. 15. — 3) PASTEUR, *Compt. rend.*, Tome L, p. 849 (1860); PASTEUR u. JOUBERT, *ibid.*, Tome LXXXIII, p. 5 (1876). Eine Zusammenfassung über Harnstoffgärung gab C. OPPENHEIMER, *Die Fermente*, II. Auflage (1903), p. 290. — 4) MUSCULUS, *Compt. r.*, Tome LXXXII, p. 333 (1876). — 5) VAN TIEGHEM, *Compt. rend.*, Tome LII, p. 210; Tome LVIII, p. 210 (1864). — 6) MIQUEL, *Bull. soc. chim.*, Tome XXXI, p. 391; Tome XXXII, p. 126; *Compt. rend.*, Tome CXI, p. 397; *Annal. micrograph.*, Tome III (1891); Tome V, p. 162, 322 (1893); Tome VII, p. 49 (1895); Tome VIII, p. 55 (1896); Tome IX, p. 302 (1897). — 7) v. JAKSCH, *Zeitschr. physiol. Chem.*, Bd. V, p. 395. — 8) LEUBE, *Virch. Arch.*, Bd. C, p. 540 (1885); LEUBE u. GRASER, *Sitzungs-Ber. Erlangen*, 1885, p. 12. Vgl. auch L. MOLL, *Hofmeist. Beitr.*, Bd. II, p. 344 (1902). — 9) BELJERINCK, *Centr. Bakt.* (II), Bd. VII, p. 33 (1901). Notizen außerdem bei A. LADUREAU, *Compt. rend.*, Tome XCIX, p. 877 (1884); HALLÉ, *Just. bot. Jahresber.*, 1894, Bd. I, p. 493 (*Bact. coli*); ZOPF, *Beiträge*, Heft 1 (1892) (*Bact. vernicosum*); LUNDSTRÖM, *Kochs Jahresber.*, 1891, p. 260 (*Staphylokokken*); A. BRODMAYER, *Centr. Bakt.* (I), Bd. XVIII, p. 380 (1895) für *Proteus vulgaris*. — 10) BERTHELOT u. PETIT, *Ann. chim. phys.* (6), Vol. XX, p. 13 (1890).

welche bisher vorliegen, scheinen bestimmte Bakterienarten dieser eigenartigen Lebensweise besonders angepaßt zu sein. Sie sind bemerkenswerterweise alle aërob. Inwiefern Oxydationsprozesse durch Sauerstoffatmung durch die Harnstoffgärung irgendwie biologisch vertreten werden können, ist unbekannt), ebenso, ob die Harnstoffgärung für bestimmte Lebensfunktionen Energie zu liefern hat oder nicht. Überhaupt ist die Bedeutung von Kohlenhydraten für diese Organismen noch näher festzustellen.

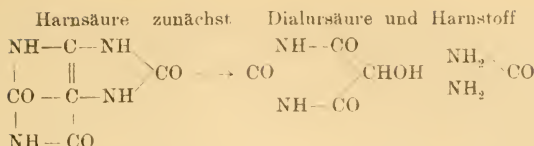
Die Harnstoffspaltung wird von den Bakterien mit Hilfe eines Enzyms vollzogen, der Urease oder Urase, welche nach BEIJERINCK'S Feststellungen wohl den „intracellularen Enzymen“ zuzurechnen ist. Auf die Existenz eines Enzyms, welches Harnstoff hydrolysiert und welches von den Harnstoffgärung erregenden Bakterien produziert wird, deuteten schon Versuche von MUSCULUS hin. Später versuchten SHERIDAN LEA¹⁾, sowie LEUBE die Isolierung des fraglichen Enzyms, ohne es von den Bakterien abtrennen zu können. MIQUEL legte sodann in einer längeren Untersuchungsreihe dar, daß es ihm gelungen sei, die Urease durch Filtration durch CHAMBERLAND-Kerzen von den Bakterien zu trennen; diese Enzymlösung ist nach MIQUEL gegen höhere Temperaturen sowie gegen Alkoholfällung, sogar gegen Zutritt des Luftsauerstoffes sehr empfindlich. BEIJERINCK konnte die Resultate MIQUEL'S jedoch nicht bestätigen und er meint, MIQUEL sei durch schadhafte CHAMBERLAND-Kerzen, welche allmählich die Bakterien selbst bei der Filtration durchtreten ließen, getäuscht worden; das Enzym sei vielmehr auf diesem Wege von den Bakterien nicht abtrennbar. Damit stimmen auch die Angaben von L. MOLL. Die Existenz der Urease ist aber auch nach BEIJERINCK erwiesen, da Chloroformdampf die Bakterien bald tötet, ohne die harnstoffspaltende Wirkung des Präparates zu schädigen, und sich durch Alkoholfällung jahrelang wirksam bleibende Trockenpräparate frei von lebenden Bakterien erhalten lassen.

Erwähnt sei, daß SALKOWSKI²⁾ bei der ammoniakalischen Harngärung Bildung von Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure konstatierte, deren Herkunft aber gänzlich unbestimmt ist.

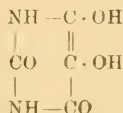
Anhang: Spaltung von Harnsäure und Hippursäure durch Bakterien.

Die in tierischen Exkreten neben Harnstoff reichlich abgeschiedene Harnsäure wird von Mikroben im natürlichen Kreislaufe der Stoffe ebenfalls rasch zersetzt. L. und F. SESTINI³⁾, welche sich zuerst bakteriologisch mit diesem Prozesse befaßten, beschrieben „*Bacterium ureae*“ und *Bact. fluorescens* als an dem Vorgange beteiligt. ULPANI und CINGOLANI⁴⁾ haben den spezifischen Erreger der Harnsäuregärung als *Bacterium acidi urici* beschrieben. Sie nahmen an, daß die Endprodukte der Harnsäuregärung: CO_2 , NH_3 , H_2O über Harnstoff als Intermediärprodukt entstehen. In vorzeitig abgebrochenen Versuchen konnte auch in der Tat Harnstoff nachgewiesen werden. GÉRARD⁵⁾ gelang dieser Nachweis gleichfalls, und dieser Forscher meint, daß aus

1) A. SHERIDAN LEA, Journ. of Physiol. (6), Vol. X, p. 136 (1886). — 2) E. SALKOWSKI, Zeitschr. phys. Chem., Bd. XIII, p. 264. — 3) SESTINI, Landw. Versuchstat., Bd. XXXVIII, p. 157 (1890). Vgl. auch BURRI, HERFELDT u. STUTZER, Journ. f. Landw., 1894, p. 329. — 4) C. ULPANI, Gaz. chim. ital., Vol. XXXIII (II), p. 93 (1903); M. CINGOLANI, ibid., p. 98. — 5) E. GÉRARD, Compt. rend., Tome CXXII, p. 1019; Tome CXXIII, p. 185 (1896).



entstehe, und die Dialursäure im weiteren Harnstoff und Tartronsäure $\text{COOH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{COOH}$ liefere. Wahrscheinlicher wäre es, daß aus Harnsäure zuerst Harnstoff und Isodialursäure



entsteht, welche mit 2 Mol. Wasser Harnstoff und Oxymalonsäure gibt.

Ob es eine enzymatische Hydrolyse der Harnsäure gibt, ist nicht weiter bekannt¹⁾. Auch muß noch näher untersucht werden, wie sich die spezifischen Harnstoffgärer zur Harnsäure verhalten im Vergleich zu anderen Bakterien. Die von VAN TIEGHEM bei Harnstoff-spaltenden Bakterien beobachtete Fähigkeit, die Hippursäure des Herbivorenharns in ihre Esterkomponenten Benzoesäure und Aminoessigsäure zu spalten, dürfte nach HOPPE-SEYLER²⁾ ebenso wie die Spaltung der Taurocholsäure in Cholsäure und Taurin eine enzymatische Katalyse sein. Nach YOSHIMURA³⁾ erfolgt die Umwandlung der Hippursäure durch Mikroben an der Bodenoberfläche weit schneller, als im Untergrund. Über das biologische Verhältnis dieser Harnbestandteile zu den Kulturgewächsen hat THOMSON⁴⁾ einige Mitteilungen gemacht.

§ 5.

Nitratreduktion und Nitratgärung durch Bakterien [Denitrifikation⁵⁾].

Während für viele Bakterien Nitrate durchaus ungenügende Nahrungsbestandteile darstellen, werden die salpetersauren Salze durch zahlreiche andere Bakterienformen nicht nur als Stickstoffquelle, sondern vermöge des Sauerstoffreichtums dieser Stoffe auch als Energiequelle ausgenutzt. Diese Bedeutung als Betriebsenergiequelle tritt in manchen Fällen so stark in den Vordergrund, daß relativ außerordentliche Mengen Nitrat umgesetzt werden und man wegen der unter starkem Schäumen der Nährlösung erfolgenden Stickstoffentwicklung geradezu von Nitratgärung zu sprechen pflegt. Für diese unter totaler Abgabe des Nitratstickstoffes verlaufenden Prozesse gebraucht man auch den Namen „Denitrifikation“, und es empfiehlt sich, diese Benennung auf diese bestimmte Art von Nitratzersetzung anzuwenden.

Nitrate werden jedoch nicht bloß in dieser einen Art im Betriebsstoffwechsel von Bakterien umgesetzt, sondern erleiden noch andere

1) Doch hat neuestens H. WIENER (Centr. Physiol. 1904, p. 691 [1905]) gezeigt, daß tierischer Organbrei fermentative Harnsäurezersetzung verursacht. — 2) HOPPE-SEYLER, Pflüg. Arch., Bd. XII, p. 1. — 3) K. YOSHIMURA, Bull. Coll. Agric. Tokyo, Vol. II, p. 221 (1895); O. LOEW, *ibid.*, p. 223. — 4) MAG. A. THOMSON, Chem. Centr., 1901, Bd. II, p. 556. — 5) Hierzu: HJ. JENSEN, Lafars Handb. d. techn. Myk., Bd. III, p. 182 (1904).

Formen von Veränderung: Reduktion zu Nitriten und Reduktion zu Ammoniak. Diese Vorgänge würden sich eigentlich der Besprechung der Sauerstoffgewinnung aus Sauerstoffverbindungen im Plane dieser Darstellung anreihen, doch beziehen die Bakterien wahrscheinlich aus den Nitraten gleichzeitig den Stickstoff zur Formierung ihrer Körpersubstanzen, und deshalb wird es sich rechtfertigen lassen diese biologischen Prozesse, wie die im nächsten Paragraphen zu behandelnde biologische Oxydation von Ammoniak zu Salpetersäure an dieser Stelle unter den Vorgängen der Stickstoffgewinnung einer Besprechung zu unterziehen.

Reduktion von Nitraten zu Nitriten durch Bakterien beobachtete wahrscheinlich zuerst 1868 SCHOENBEIN¹⁾ und später wurde durch MEUSEL²⁾, SPRINGER³⁾, FRANKLAND⁴⁾ und besonders GAYON und DUPETIT⁵⁾ die Aufmerksamkeit auf diese Reduktionsvorgänge gelenkt. Bei den an keimenden Samen sich ansiedelnden Bakterien wurde die Nitratreduktion und Nitritbildung von JORISSEN⁶⁾ und LAURENT⁷⁾ bemerkt. Bereits FRANKLAND machte einige spezielle Bakterienformen als starke Nitritbildner namhaft; PETRI⁸⁾ entdeckte die Nitratreduktion bei dem *Vibrio* der asiatischen Cholera. LAURENT⁹⁾ fand, daß dieser Reduktionsprozeß nur bei Luftabschluß vor sich geht und bei ausgesprochenen Aëroben, wie *Bac. subtilis* oder *mesentericus*, nicht stattfindet. Über die Verbreitung der Nitritbildung machte sodann DIEUDONNÉ¹⁰⁾ ausführlichere Angaben, ferner JENSEN¹¹⁾ über Nitritbildung durch *Bacterium coli*, *typhi* und *Cholera-vibrio*, sowie durch viele andere Erd- und Wasserbakterien. Über weitere Fälle von Nitritbildung berichteten GRIMBERT¹²⁾ (*Bacillus tartricus*), BORDAS¹³⁾ (Bakterien aus umgeschlagenem Wein), SEIFERT¹⁴⁾ (Essigbakterien), STOKLASA¹⁵⁾ (*B. megatherium*) u. a. MAASSEN¹⁶⁾, dem wir die eingehendsten Untersuchungen über die Verbreitung der Nitritbildung aus Nitraten durch Bakterien verdanken, stellte bei 85 von 109 Arten Bildung von Nitrit aus Nitrat fest; die Nitritbildung schien öfters von Kulturbedingungen abzuhängen. Sehr kräftige Nitritbildung zeigte *B. pyocyaneus*. Zusatz von mehrwertigen Alkoholen, Kohlenhydraten schien allgemein die Nitritbildung zu begünstigen. GRAN¹⁷⁾ endlich studierte die Nitratreduktion der Bakterien des Meerwassers, über die auch Mitteilungen von BAUR¹⁸⁾ vorliegen.

Als Nitritreagentien wurden von LUNKEWICZ¹⁹⁾ und DIEUDONNÉ das von I. COSVAY modifizierte GRIESSsche Reagens angewendet: 0,1 a-

1) SCHOENBEIN, Journ. prakt. Chem., Bd. CV (1868); GRIESSMAYER, Ber. chem. Ges., Bd. IX, p. 835 (1876). — 2) E. MEUSEL, Ber. chem. Ges., Bd. VIII, p. 1214 (1875); TRAUBE, l. c.; MEUSEL, Compt. rend., Tome LXXX, p. 533 (1875). — 3) A. SPRINGER, Ber. chem. Ges., Bd. XVI, p. 1228 (1883). — 4) P. J. FRANKLAND, Chem. News, Vol. LVII, p. 89 (1888). — 5) GAYON u. DUPETIT, Compt. rend., Tome XCV, p. 1365 (1882). — 6) A. JORISSEN, Ber. chem. Ges., Bd. XVIII, Ref. p. 78 (1885). — 7) E. LAURENT, Bull. Ac. roy. Belg., Tome X, p. 38 (1886). — 8) R. J. PETRI, Centr. Bakt., Bd. V, No. 17 (1889); No. 13, p. 457. — 9) LAURENT, Annal. Inst. Pasteur, Tome IV, p. 722 (1890). — 10) DIEUDONNÉ, Arbeit. kais. Gesundheitsamt, Bd. XI, p. 508 (1895). — 11) HJ. JENSEN, Centr. Bakt. (II), Bd. IV, p. 401 (1898). — 12) L. GRIMBERT u. L. FICQUET, Journ. pharm. chim. (6), Tome VII, No. 3 (1898). — 13) F. BORDAS, JOULIN u. DE RACZKOWSKI, Compt. rend., Tome CXXVI, p. 1050, 1443 (1898). — 14) W. SEIFERT, Kochs Jahresber., 1898, p. 160. — 15) J. STOKLASA, Centr. Bakt. (II), Bd. IV, p. 284 (1898). Für *Streptothrix chromogena*: BEIJERINCK, ibid., Bd. VI, p. 8 (1900). Über die Salpetersäuregärung der Melasse: LAFAR, Techn. Mykolog., p. 279 (1897). — 16) A. MAASSEN, Arbeit. kais. Gesundheitsamt, Bd. XVIII, p. 21 (1901). — 17) H. GRAN, Bergens Museums Aarbog 1901. — 18) BAUR, Wissensch. Meeresuntersuch., Bd. VI, Heft IX, Kiel 1902. — 19) LUNKEWICZ, Centr. Bakt., Bd. XVI, p. 945 (1894).

Naphthylamin, 20 H₂O. 150 vd. Essigsäure, und andererseits 0,5 Sulfanilsäure auf 150 vd. Essigsäure; die Lösungen werden vor dem Gebrauche zu gleichen Teilen gemischt. Mit salpetriger Säure gibt dieses Reagens eine sehr empfindliche tiefrote Farbenreaktion. Statt des „roten GRIESSschen Reagens“ läßt sich auch das „gelbe GRIESSsche Reagens“ [Metaphenylendiamin¹⁾] anwenden, oder das eine blaue Farbenreaktion gebende p-Amidobenzol-azodimethyl-anilin [MELDOLA²⁾]. Sonst läßt sich noch verwenden die Gelbfärbung von Nitriten mit Ferrocyanalkali-Essigsäure [SCHÄFFERSche Probe³⁾], Blaufärbung von Indigotin, welches mit HCl und Natriumthiosulfat entfärbt worden ist (SCHÖNBEIN), endlich die bekannte Jodkaliumstärkereaktion (in Gegenwart von H₂SO₄), wobei nur zu beachten ist, daß die Kulturflüssigkeit keine anderen leicht oxydierenden Stoffe (Ferrisalze etc.) enthält. Die „Choleraerotreaktion“ ist mit der Nitritprobe mit Indol + Säure identisch und gelingt in vielen obigen Fällen deshalb, weil Nitrit und Indol gleichzeitig in der Kulturflüssigkeit zugegen sind⁴⁾. GEELMUYDEN⁵⁾ hat auf die GRIESSsche Probe ein kolorimetrisches Verfahren zur Bestimmung kleiner Nitritmengen im Seewasser ausgearbeitet.

Die Beziehungen der Nitritbildung zum Sauerstoffzutritt und zur fakultativen und partiellen Anaërobie sind noch nicht aufgeklärt. GAYON und DUPETIT fanden Nitritbildung durch Anthraxbazillen und das Hühnercholeraerakterium, während LAURENT bei den aeroben Formen der Subtilis-Gruppe die Nitratreduktion vermißte. Auch Einfluß von Kohlenhydratdarreichung wäre vielleicht noch zu beachten.

Reduktion von Nitraten mit Ammoniakbildung scheint nach BEIJERINCK⁶⁾ und VAN DELDEN, denen es gelang, bei Azotobakter chroococcum Ammonbildung aus Nitraten unter intermediärer Entstehung von Nitrit nachzuweisen, ein sehr selten vorkommender Vorgang bei Bakterien zu sein. MARCHAL⁷⁾ hatte für *Bacillus mycoides* Bildung von Nitrit und Ammoniak aus Zucker + Salpeter-Lösung angegeben. Schon früher hatte MUNTZ⁸⁾ die Existenz solcher NH₃ bildender Mikroben im Ackerboden vermutet. Nach den Angaben von FICHTENHOLZ⁹⁾ soll *Bacillus subtilis* instande sein, bei Kultur auf Nitritlösung Ammoniak zu bilden. Vielleicht wird man auch die von GERLACH und VOGEL¹⁰⁾ als „eiweißbildende Bakterien“ beschriebenen Formen hierher zu rechnen haben, welche aus Nitraten den Gesamt-N derselben als Eiweiß-N festhalten, wobei aber möglicherweise intermediäre Reduktion zu NH₃-Stickstoff anzunehmen ist.

Reduktion von Nitraten unter Freiwerden von Stickstoff; Nitratgärung; Denitrifikation. Daß bei der Zersetzung

1) Vgl. C. WURSTER, Ber. chem. Ges., Bd. XXII, p. 1909 (1889). — 2) R. MELDOLA, Ber. chem. Ges., Bd. XVI, p. 256 (1884). — 3) Hierzu v. DEVENTER, Ber. chem. Ges., Bd. XXVI, p. 589 (1893). — 4) Die Choleraerotreaktion (die übrigens für den *Cholera vibrio* nicht charakteristisch ist, sondern auch bei anderen Bakterien auftritt) wurde von PEMM entdeekt, und durch SALKOWSKI, Virch. Arch., Bd. C, p. 366; BRIEGER, Deutsche med. Wochenschr., 1887, p. 303 u. 469, dem es gelang, aus dem violetten Farbstoff durch Zinkstaubreduktion Indol darzustellen, als die bekannte Nitrosoindolprobe (NENCKI, Ber. chem. Ges., Bd. VII, p. 727), identifiziert. Vgl. auch MAASSIN, l. c. — 5) GEELMUYDEN, Biochem. Centr. 1903, Ref. 914. Die Originalarbeit ist mir unbekannt. — 6) BEIJERINCK u. VAN DELDEN, Centr. Bakt. (II), Bd. IX, p. 41 (1902). — 7) E. MARCHAL, Centr. Bakt. (II), Bd. I, p. 758 (1895). — 8) A. MUNTZ, Compt. rend., Tome, CX, p. 1206. — 9) A. FICHTENHOLZ, Compt. rend., Tome CXXVIII, p. 442 (1899). — 10) GERLACH u. VOGEL, Centr. Bakt., Bd. VII, p. 609 (1901).

organischer Stoffe im Boden gasförmiger Stickstoff entwickelt werde, wurde schon von H. DAVY¹⁾ berichtet, und von anderen Forschern bestätigt. Die meisten Forscher [vgl. DIETZELL²⁾] faßten dies als rein chemische Reaktion zwischen NHO_3 und Aminosäuren im Boden auf, und manche Widersprüche entstanden durch unzureichende Scheidung dieser Zersetzungsprozesse von der Eiweißfäulnis, bei der genaue Untersuchungen kein Entstehen von freiem N feststellen konnten. GAYON und DUPETIT³⁾ erkannten 1882 zuerst, daß Nitrate unter Stickstoffentwicklung durch Bakterien zersetzt werden. DEHERAIN und MAQUENNE⁴⁾ machten hierauf die wichtige Feststellung, daß die Nitratzersetzung in der Ackererde nur in sauerstofffreier Atmosphäre erfolgt und Reichtum des Bodens an organischen Stoffen eine Vorbedingung ist. Erhitzen der Erde oder Imprägnierung derselben mit Chloroform hemmt den Prozeß. Die genauen Untersuchungen von EHRENBURG⁵⁾ stellten außer Zweifel, daß bakterielle Nitratzersetzung unter reichlicher Entbindung freien Stickstoffes existiert, konform den Ausführungen von TACKE⁶⁾, der solche Prozesse gleichfalls feststellte.

KELLNER und YOSHII⁷⁾, sowie TACKE heben hervor, daß diese N-Entwicklung bei der echten Eiweißfäulnis fehle. Schon 1886 waren GAYON und DUPETIT⁸⁾ imstande, zwei anaerobe Bakterien: *Bacterium denitrificans* α und β aus Ackerboden zu isolieren, welche Nitrate unter Stickstoffentwicklung zersetzen. Daß reichlicher Zutritt von Sauerstoff die Denitrifikation sistiert, konnte EHRENBURG bestätigen; daß aber entgegen der Meinung DÉHÉRAINS völliger Sauerstoffabschluß zur Nitratgärung nicht nötig ist, ergaben die experimentellen Erfahrungen von TACKE. Unter den folgenden bestätigenden Arbeiten von LEONE⁹⁾, BRÉAL¹⁰⁾, IMMENDORFF¹¹⁾, GILTAY und ABERSON¹²⁾ war besonders die Untersuchung der letzterwähnten holländischen Forscher von großer Bedeutung. GILTAY und ABERSON fanden die Mikroben von GAYON und DUPETIT ebenfalls auf und kultivierten dieselben auf einer Nährlösung von 2 g KNO_3 , 1 g Asparagin, 2 g MgSO_4 , 5 g Zitronensäure, 2 g KH_2PO_4 , 0,2 g CaCl_2 und einigen Tropfen FeCl_3 auf 1 Liter Wasser. In dieser Nährlösung vermochte der *Bacillus denitrificans* unter Luftabschluß annähernd den gesamten Nitratstickstoff in Stickstoffgas umzusetzen.

Es zeigte sich, daß das bei Asparagindarreicherung auftretende Ammoniak nicht gebildet wird, wenn man statt Asparagin Zucker dar-

1) H. DAVY, *Elemente d. Agric.-Chem.*, p. 309 (1814); MULDER, *Chem. d. Ackerkrume*, Bd. II, p. 189. — 2) DIETZELL, *Biedermann Centr. Agric.-Chem.*, Bd. XI, p. 417 (1882). — 3) GAYON u. DUPETIT, *Compt. rend.*, Tome XCV, p. 644 (1882). — 4) P. DÉHÉRAIN u. MAQUENNE, *Annal. agronom.*, 1883, p. 5. — 5) A. EHRENBURG, *Zeitschr. physiol. Chem.*, Bd. XI, p. 145, 438 (1886). — 6) Br. TACKE, *Chem. Centr.*, 1886, p. 939; *Landwirtsch. Jahrb.*, Bd. XVI, p. 917 (1888). — 7) O. KELLNER u. YOSHII, *Zeitschr. physiol. Chem.*, Bd. XI, p. 95 (1886). Vgl. auch C. OPPENHEIMER, *ibid.*, Bd. XLI, p. 3 (1904). — 8) GAYON u. DUPETIT, *Recherch. sur la réduct. nitrat.*, Nancy 1886. — 9) T. LEONE, *Gaz. chim. ital.*, Vol. XX, p. 98 (1890); *Ber. chem. Ges.*, Bd. XXIII, p. 179 (rf.) (1890). — 10) E. BRÉAL, *Compt. rend.*, Tome CXIV, p. 681 (1892). *Denitrificir. Bakterien im Stroh*. — 11) H. IMMENDORFF, *Landw. Jahrb.*, Bd. XXI, p. 281 (1892); *Journ. Landwirtsch.*, Bd. LII, p. 69 (1894). Weniger bestimmt äußerten sich FRANKLAND, *Journ. chem. soc.*, 1888, p. 373; R. WARRINGTON, *ibid.*, p. 727. — 12) E. GILTAY u. G. ABERSON, *Arch. néerland.*, Vol. XXV, p. 341 (1892). Die abweichenden Ergebnisse von SCHLOESING, *Ann. agron.*, Tome XVIII, p. 5 (1893) und JENTYS, *Kochs Jahresbericht*, 1893, p. 238, dürfen als widerlegt angesehen werden. Ebenso die Angabe von GIBSON (*Wollnys Forsch. Agrik.-Physik*, 1895, p. 106), über N-Entwicklung bei Fleischfäulnis.

reichte. GILTAY und ABERSON legten ferner dar, daß man die Nitratgärung als physiologische Reduktion und als Energiequelle aufzufassen habe. Die Arbeiten von WAGNER ¹⁾, sowie jene von BURRI und STUTZER ²⁾ brachten interessante Beiträge hinsichtlich der Bedeutung der Denitrifikation für die Konservierung des Stallmistes als Dünger, und STUTZER zeigte in Gemeinschaft mit seinen Mitarbeitern, daß eine Form der von ihm isolierten Denitrifikationsmikroben in Symbiose mit *Bacterium coli* bei Luftzutritt Nitratgärung erregt, während eine andere nicht symbiontisch lebende Form für sich allein, aber nur bei Luftabschluß wirksam ist. STUTZER fand, daß bei der Nitratgärung namhafte Mengen freien Alkalis entstehen, was schließlich (bei etwa 1 Proz. Na_2CO_3 entsprechender Alkaleszenz) dem Prozesse eine Grenze setzt. Gegen freie Säuren sind alle Nitratgärer ebenfalls empfindlich. Mehr als 0,5—0,6 Proz. NaNO_3 vertragen sie nicht in der Nährlösung.

Da *Bacterium coli*, sowie das nach STUTZER ebenso in Symbiose mit *B. denitrificans* wirksame Typhusbakterium Nitritbildner sind, so lag es nahe, anzunehmen, daß die Denitrifikation von Nitraten aus zwei Teilprozessen besteht: der Reduktion von Nitrat zu Nitrit, und der Spaltung von HNO_2 in N und Sauerstoff und Wasser. Das Konsortium *Coli-Denitrificans* ist befähigt, den ganzen Prozeß auszuführen. *Coli* allein nur den ersten, das *B. denitrificans* I nur den zweiten Teilvorgang. Man hat somit sowohl Nitratgärer, als Nitritgärer zu unterscheiden, welche durch die beiden von STUTZER aufgefundenen Typen repräsentiert sind.

Die Zahl der Nitrate vergärenden Mikroben hat sich in der Folge vermehrt. Es gab SCHIROKIKH ³⁾ einen weiteren *Bacillus* aus Pferdekot an, AMPOLA und GARINO ⁴⁾ den *Bac. denitrificans agilis* von Rinderexkrementen; LEHMANN und NEUMANN, kurz darauf SEWERIN ⁵⁾ entdeckten die Nitratersetzung durch *B. pyocyaneus*, dessen Denitrifikationsfähigkeit durch WEISSENBERG ⁶⁾ näher untersucht wurde. KÜNNEMANN ⁷⁾ fügte diesen Arten noch *B. fluorescens liquefaciens* und „*B. denitrificans* III“ aus dem Ackerboden als Denitrifikationsmikroben hinzu. MAASSEN fand bei der systematischen Untersuchung vieler Bakterien auf die Befähigung hin zu denitrifizieren nur 4 Arten unter 109, welche immer Nitrate unter N-Entwicklung zerlegten: *B. fluorescens liquefaciens*, *B. fluorescens* aus Blut, *B. pyocyaneus* und *praepollens*. Diese Formen waren unabhängig vom anderen Nährmaterial wirksam; 31 andere zerlegten Nitrate, wenn ihnen gleichzeitig Kohlenhydrate dargereicht wurden. JENSEN ⁸⁾ fügte den aus Mist und Ackererde gezüchteten Denitrifikationserregern vier weitere Arten bei; BAUR ⁹⁾ isolierte aus Ostseewasser zwei neue

1) P. WAGNER, Deutsche landw. Presse, 1895, p. 62. — 2) R. BURRI u. A. STUTZER, Centr. Bakt., Bd. XV, p. 814 (1894). Dieselben mit HERFELDT, Journ. f. Landw., 1894, p. 329; STUTZER, Deutsche landw. Presse, 1895, p. 385; BURRI u. STUTZER, Centr. Bakt. (II), Bd. I, p. 257 ff. (1895); STUTZER u. MAUL, ibid., Bd. II, p. 473 (1896). — 3) J. SCHIROKIKH, Centr. Bakt. (II), Bd. II, p. 204 (1896). — 4) G. AMPOLA u. E. GARINO, Chem. Centr., 1897, Bd. I, p. 118; Centr. Bakt. (II), Bd. III, p. 309 (1897). — 5) SEWERIN, Centr. Bakt. (II), Bd. III, p. 510 (1897). — 6) H. WEISSENBERG, Arch. Hyg., Bd. XXX, p. 274 (1897). Die Angabe von HUGOUNEQ u. DOYON, Compt. r. soc. biol., 1897, p. 198, über Denitrifikation durch *B. coli* ist unzutreffend. — 7) O. KÜNNEMANN, Landw. Versuchstat., Bd. L, p. 65 (1898). Weitere fluoreszierende Nitratgärungsmikroben: H. R. CHRISTENSEN, Centr. Bakt. (II), Bd. XI, p. 190 (1904). — 8) H. JENSEN, Centr. Bakt. (II), Bd. IV, p. 406 (1898); Bd. III, p. 622 (1897). — 9) E. BAUR, Centr. Bakt. (II), Bd. VIII, p. 537 (1902); K. BRANDT, Beihefte bot. Centr., Bd. XVI, p. 383 (1904).

Nitratgärer: *B. actinopelte*, welches auf Nitrate und Nitrite wirkt, und *B. lobatum*, welches nur Nitrite zersetzt. Über die häufigsten Formen der denitrifizierenden Bakterien berichtete endlich ITERSON¹⁾. Dieser Forscher hat auch bemerkenswerte methodische Angaben über Anhäufung und Isolierung der denitrifizierenden Bakterienformen geliefert.

Nach den Erfahrungen von MAASSEN ist der Denitrifikationsprozeß bei höheren Temperaturen (30° C) am lebhaftesten. Der Einfluß des Luftzutrittes auf den Verlauf der Salpeterzersetzung ist Gegenstand vielfacher Untersuchungen gewesen. Die Autoren stimmen wohl fast sämtlich darin überein, daß der Vorgang durch reichlichen Luftzutritt verzögert zu werden pflegt, daß mäßiger Luftzutritt nicht hinderlich ist, und daß die Denitrifikation auch bei völligem Luftabschluß vor sich gehen kann. [WEISSENBERG²⁾ und LEHMANN, DÉHÉRAIN³⁾ JENSEN⁴⁾, STUTZER und MAUL]; dabei ist nur von Reinkulturen die Rede, da in Mischvegetationen wie in der freien Natur aerobe nicht denitrifizierende Arten den Sauerstoffzutritt durch ihre Konkurrenz auch bei vollem Luftzutritt unterbinden können. Infolge dieses Verhaltens hat besonders JENSEN prägnant seiner Meinung dahin Ausdruck gegeben, daß die denitrifizierenden Bakterien ihren Sauerstoffbedarf allein durch Zersetzung von Nitraten decken können, und die Bakterien im Sinne von der GILTAY und ABERSON geäußerten Meinung den Salpeter als Energiequelle benützen. K. WOLF⁵⁾ hingegen suchte die Meinung zu vertreten, daß die Reduktion zu Nitrit wohl durch die Bakterien statffinde, die Nitritzersetzung hingegen als sekundäre durch die Reaktion mit Stoffwechselprodukten bedingte Erscheinung aufzufassen sei; diese Ansicht dürfte jedoch nicht zutreffen.

Hohes Interesse besitzt die Frage nach den organischen Nährstoffen, deren die Denitrifikationsmikroben bedürfen. Den Bedarf an solchen Stoffen zeigten bereits Versuche von STUTZER und MAUL. Auch DÉHÉRAIN fand starke Förderung des Denitrifikationsprozesses durch die Gegenwart von 0,25 Proz. Stärke. JENSEN konstatierte, daß die Nitratgärung in Bouillon + 0,3 Proz. KNO₃ viel rascher erfolgt als in der GILTAY-ABERSONSchen Lösung. Zur Kohlenstoffversorgung genügt nach JENSEN auch Zitronensäure allein, nicht aber Zucker oder Stärke oder Glycerin allein. Milchsäure und Buttersäure sind hingegen dienlich. Andererseits fand MAASSEN viele Bakterien als denitrifizierend, welche diese Tätigkeit nur bei Gegenwart von Kohlenhydrat entfalten. SALZMANN⁶⁾ gab an, daß *B. Stutzeri* und *Hartlebi* die verschiedensten Fettsäuren der Essigsäure- und Oxalsäurereihe (Oxalsäure selbst nicht) ausnützen können, hingegen Zuckerarten nur von *B. Hartlebi* verbraucht werden. *B. Stutzeri* soll auch Mannit und Glycerin nicht benützen können, welche *B. Hartlebi* ebenso wie Zuckerarten ernähren. Ein Einfluß der Gegenwart von Zucker und Kohlenhydraten auf die Intensität der Salpeterzersetzung trat ferner in den interessanten Versuchen von KRÜGER

1) G. VAN ITERSON jr., Centr. Bakt. (II), Bd. IX, p. 772 (1902); Bd. XII, p. 106 (1904). Vgl. ferner die Angaben von C. HÖFLICH, Centr. Bakt. (II), Bd. VIII, p. 245 (1902). Für *B. megatherium* gab STOKLASA Nitrit- und Ammonbildung an: Centr. Bakt. (II), Bd. V, p. 351 (1899), was anderweitig nicht bestätigt wurde. — 2) WEISSENBERG, l. c. und Centr. Bakt. (II), Bd. VIII, p. 166 (1902). — 3) P. DÉHÉRAIN, Compt. rend., Tome CXXIV, p. 269 (1897). — 4) S. Ann. 8, p. 113. — 5) K. WOLF, Hyg. Rundschau, Bd. IX, p. 538, 1169 (1899). — 6) P. SALZMANN, Centr. Bakt. (II), Bd. VIII, p. 348 (1902).

und SCHNEIDEWIND¹⁾ hervor. Demgegenüber stehen jedoch die Erfahrungen von JENSEN²⁾, mit denen auch die letzten Äußerungen von STUTZER³⁾ im wesentlichen übereinstimmen, daß in Traubenzuckerlösung Denitrifikation nur dann eintritt, wenn gleichzeitig organische Säure, Fleischextrakt, Pepton oder Bouillon dargereicht wird. In direkten Widersprüche zu den Angaben JENSENS über Nichtstattfinden von Salpetergärung bei alleiniger Darreichung von Zucker als Kohlenstoffnahrung scheinen die Angaben von AMPOLA und ULPIANI⁴⁾ zu stehen. Die Sachlage ist demnach unklar, daß eine umfassende Untersuchung der Bedeutung und Notwendigkeit von Zuckerdarreichung für die denitrifizierenden Bakterien und ihre Tätigkeit an Reinkulturen und unter ausreichender Variation der Bedingungen dringend erwünscht ist. Einflüsse der organischen Nahrung sind offenbar da, und sie können mit der Temperatur, Substratkonzentration etc. in unvorhergesehener Weise, vielleicht auch bei den einzelnen Arten in differenter Weise abändern. Bis jetzt läßt sich nicht einmal die auf Grund der Versuche JENSENS naheliegende Möglichkeit, daß bei einer gewissen Zuckerkonzentration die Gärtätigkeit der Bakterien erlischt, mit einiger Sicherheit zulassen oder abweisen. Es ist natürlich auch darauf zu achten, daß man nicht durch N-Entwicklung bei Reaktionen, die im Substrate unabhängig von den Bakterien verlaufen, getäuscht wird⁵⁾.

Die praktische Bedeutung der Denitrifikation für die Stallmistdüngung und Feldwirtschaft wird verschieden hoch eingeschätzt; PFEIFFER und LEMMERMANN⁶⁾ haben hierüber eine ausführliche Darlegung dieser Verhältnisse geliefert, auf welche hier verwiesen werden muß. Über den Einfluß des Wassergehaltes des Bodens auf die Denitrifikation hat GIUSTINIANI⁷⁾ Mitteilungen gemacht. Ob in biologischer Hinsicht die Anschauung von STOKLASA⁸⁾ zutrifft, daß der bei der Denitrifikation entbundene Stickstoff die Hauptstickstoffquelle für die N-fixierenden Bodenbakterien darstellt, scheint mir zweifelhaft zu sein.

Die interessante Frage, welche Nitroverbindungen überhaupt von den Denitrifikationsmikroben angegriffen werden, haben AMPOLA und ULPIANI⁹⁾ zu bearbeiten begonnen. Denitrifikation erfolgte bei Darreichung aller Alkali- und Erdalkalinirate, zweifelhaft war der Erfolg bei $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, der Erfolg blieb aus bei den Nitraten von Fe, Mn, Th, Yt, Ag, offenbar infolge der giftigen Eigenschaften der Kationen. Denitrifiziert wurde auch der Salpetersäureäthylester $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NO}_3$, nicht angegriffen wurde Nitromethan. Noch näher zu prüfen wäre die Bedeutung der Ionisierung und der Gegenwart von NO_3 -Ionen. Die genannten Autoren fanden ferner, daß die Denitrifikationsmikroben auch instände waren, chloisaures Kali, arsensaures Salz, Ferricyankali

1) W. KRÜGER u. W. SCHNEIDEWIND, Landw. Jahrbücher, Bd. XXVIII, p. 217 (1899); Bd. XXIX, Heft 4—5 (1900). — 2) H. JENSEN, Centr. Bakt. (II), Bd. V, p. 716 (1899); Bd. VII, p. 637 (1901). — 3) A. STUTZER, Mitteil. landw. Instit. Breslau, Heft 1 (1899); Centr. Bakt. (II), Bd. VII, p. 81, 639 (1901). — 4) G. AMPOLA u. ULPIANI, Gaz. chim. ital., Vol. XXVIII (I), p. 410; Chem. Centr., 1898, Bd. II, p. 896. — 5) Vgl. hierzu L. GRIMBERT, Compt. rend., Tome CXXVII, p. 1030 (1898). — 6) Th. PFEIFFER u. O. LEMMERMANN, Landw. Versuchstat., Bd. I, p. 115 (1898); Bd. LIV, p. 386 (1900); LEMMERMANN, Kritische Studien über Denitrifikation, Jena 1900. Über das gegenseitige Verhältnis von Denitrifikation und Nitrifikation im Ackerboden: F. LÖHNIS, Centr. Bakt. (II), Bd. XIII, p. 706 (1904). — 7) E. GIUSTINIANI, Biedermann Centr. Agr.-Chem., Bd. XXXI, p. 1 (1902). — 8) STOKLASA, Deutsche landw. Presse, 1901, No. 79 u. 81. — 9) AMPOLA u. ULPIANI, Gaz. chim. ital., Vol. XXIX, (I), p. 49; Chem. Centr., 1899, Bd. I, p. 941. G. AMPOLA, Gaz. chim. it., Vol. XXXIV, (II), p. 301 (1904).

zu reduzieren; bezüglich B. HARTLEBI machte SALZMANN dieselben Erfahrungen.

Aus dem Gesagten geht hervor, daß in physiologischer Hinsicht bei der Denitrifikation noch fast alle Fragen offen stehen, und es läßt sich derzeit nicht sagen, welchen Anteil an den Lebensfunktionen die Energiegewinnung auf Kosten der Nitrate besitzt. Daß es sich um eine Erscheinung handelt, welche auf Gewinnung von Betriebsenergie hinzielt, lehrt aber schon der im Vergleich zur Bakterienquantität enorm große Umsatz von Nitraten bei der Salpetergärung.

Noch unklarer liegt die gegenwärtige Kenntnis über den biochemischen Mechanismus der Denitrifikation. MARPMANN¹⁾ geht so weit, zu behaupten, daß es eine Salpetergärung in biologischem Sinne nicht gibt, doch dürfte an der Richtigkeit dieser Meinung zu zweifeln sein. Schon oben wurde hervorgehoben, daß es mancherlei Erfahrungen wahrscheinlich machen, daß die Salpetergärung aus zwei Teilvorgängen besteht, wovon der erste mit der weitverbreiteten Fähigkeit von Bakterien identisch ist, Nitrate zu Nitrit zu reduzieren, und der zweite gleichbedeutend ist mit einem Zerfall der Nitrite in N_2 , H_2O und O_2 . Allerdings würde für jene Fälle, in welchen Stickoxydul als Produkt der Denitrifikation angegeben wird [WOLLNY, TACKE²⁾] noch zu entscheiden sein, ob nicht auch ein direkter Zerfall der Nitrate denkbar ist.

Für die Reduktion der Nitrate zu Nitrit haben vor kurzem Versuche von STEPANOW³⁾ an tierischen Organen fermentative Wirkungen wahrscheinlich gemacht. An anderer Stelle findet sich dargelegt, daß die Nitrilbildung aus Nitraten auch durch Organe höherer Pflanzen stattfindet, bei sicherem Ausschlusse von Bakterien, wie zuerst wohl LAURENT nachgewiesen hat⁴⁾. Nitratreduzierende Enzyme dürften wahrscheinlich bei Tieren und Pflanzen verbreitet sein.

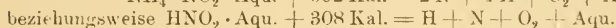
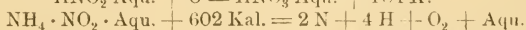
Die Entstehung des Ammoniak aus Nitraten ist wahrscheinlich ebenfalls über Nitrit als Zwischenstufe anzunehmen. Die älteren Versuche von O. LOEW⁵⁾ über Ammoniakbildung durch Fäulnisbakterien in nitrathaltiger Peptonlösung sind nicht eindeutig genug, um Aufklärung herbeizuführen, da Ammoniakabspaltung auch aus den Aminosäuren aus Pepton stattfinden konnte; auch jene Versuche, bei denen aus KNO_3 bei Gegenwart von Alkohol und Luftabschluß (unter Bildung von Essigsäure aus dem Alkohol) NH_3 entstand, sind mehrdeutig. LOEW berichtet ferner, daß Platinmohr in Nitrat + Zuckerlösung neben Oxydation des Traubenzuckers Reduktion des Salpeters in NH_3 vermittele. Von einschlägigem Interesse sind besonders die neueren Versuche von TAFEL⁶⁾, welche zeigten, daß die elektrolytische Reduktion der Salpetersäure bei Gegenwart von H_2SO_4 unter bestimmten Bedingungen vorwiegend Hydroxylamin oder vorwiegend Ammoniak liefern kann. Bei der gegenwärtigen Unsicherheit der Beurteilung sind jedenfalls Theorien, wie diejenige von BACH⁷⁾, welche die Nitratreduktion durch Einwirkung

1) G. MARPMANN, Centr. Bakt. (II), Bd. V, p. 351 (1899); Bd. IX, p. 848 (1902). — 2) WOLLNY, Journ. f. Landw., Bd. XXXIV, p. 213; TACKE, Landw. Jahrb., Bd. XVI, p. 917 (1888). — 3) A. STEPANOW, Arch. exp. Pathol., Bd. XLVII, p. 411 (1902). Schon früher: J. ABELOUS u. E. GÉRAUD, Compt. rend., Tome CXXIX, p. 1023 (1899). — 4) LAURENT, Ann. Inst. Pasteur, Tome IV (1890). Über dieses Thema vgl. bes. NABOKICH, Beihefte bot. Centr., Bd. XIII, p. 323 (1903). — 5) O. LOEW, Ber. chem. Ges., Bd. XXIII, p. 675 (1890). — 6) J. TAFEL, Zeitschr. anorgan. Chem., Bd. XXXI, p. 289 (1902). — 7) A. BACH, Compt. rend., Tome CXXII, p. 1499 (1896).

von Formaldehyd über Formamid vor sich gehen läßt, nur mit großer Vorsicht aufzunehmen.

Die Bildung von Stickstoff aus Nitrat könnte über den Reduktionsprozeß zu Nitrit hinüber mit dem bekannten Zerfall von Ammoniumnitrit in Stickstoff und Wasser: $\text{NH}_4 \cdot \text{NO}_2 = \text{N}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ verglichen werden. Diese Reaktion ¹⁾ geht schon bei gelindem Erwärmen vor sich, kann durch Platin katalysiert werden: sie gelingt bei gleichzeitiger Anwesenheit von NH_4 -Ionen und NO_2 -Ionen, ferner beim Zusammenreffen von Aminosäuren mit Nitrit. WROBLEWSKI, wie BUCHNER und RAPP ²⁾ beobachteten auch beim Versetzen mit frischem Hefepreßsaft mit KNO_2 lebhafte Stickstoffentwicklung. Beim anaëroben Leben von Samen scheint Stickstoffentwicklung durch verwandte Ursachen bedingt vorzukommen. Ob tatsächlich ein der Ammoniumnitritspaltung analoger Vorgang vorliegt, ob hierbei ein Enzym als katalytisches Agens mitwirkt, eine „Nitrase“, sind Fragen, welche noch ihrer Beantwortung harren.

Für die Wärmetönung bei den in Rede stehenden beiden Reaktionen wurden folgende Werte gefunden ³⁾:



§ 6.

Nitratbildung aus Nitrit und Ammoniak (Nitrifikation) durch Bakterien.

Die oft massenhafte Entstehung von Salpeter in der Natur an Orten, woselbst organische Stoffe in größerer Menge der Zersetzung anheimfallen, wurde bereits von GLAUBER in Zusammenhang mit den Zersetzungen der Tier- und Pflanzenstoffe gebracht. Als sich die wissenschaftliche Chemie im 19. Jahrhundert mit der Salpeterbildung zu beschäftigen begann, und man auch das Auftreten und die Bildung des Salpeters im Ackerboden, dessen Abhängigkeit von klimatischen Einflüssen, die Entstehung großer Ablagerungen von Natronsalpeter, wie jene der Wüste Tarapaca in Peru ⁴⁾, in den Bereich der Untersuchungen zog, waren die Ansichten geteilt, wie die älteren Arbeiten von LONGCHAMPS. GAY LUSSAC ⁵⁾ zeigen; zumal als außerdem SCHOENBEIN ⁶⁾ durch die Einwirkung von Ozon Salpetersäurebildung aus Stickstoffgas kennen lehrte, und man so dazu kam, an eine Salpetersäureanreicherung des Bodens aus der Atmosphäre zu denken [MULDER ⁷⁾]. Späterhin beschäftigte sich BOUSSINGAULT ⁸⁾, welcher zuerst die hervorragende Eignung

1) Über diese Reaktion vgl. R. WEGSCHEIDER, Zeitschr. physikal. Chem., Bd. XXXVI, p. 543 (1901); V. H. VELEY, Proc. chem. soc., Tome XIX, p. 142 (1902). — 2) WROBLEWSKI, Centr. Physiol., Bd. XIII, p. 284 (1898); E. BUCHNER u. RAPP, Ber. chem. Ges., Bd. XXXIV, p. 1526 (1901). — 3) OSTWALD, Lehrb. d. allg. Chem., Bd. II, 1. Teil, p. 145 (2. Aufl.). — 4) Vgl. hierzu: BOUSSINGAULT, Die Landwirtschaft, 2. Aufl., Bd. II, p. 16 (1851); A. MUNTZ u. V. MARCANO, Boussingaults Agronomie, Tome VIII, p. 144, 3. Aufl. (1891). — 5) LONGCHAMP, Ann. chim. phys. (II), Tome XXXIII, p. 1 (1826); GAY LUSSAC, ibid., Tome XXXIV, p. 86 (1827); BERZELIUS, Jahresber., Bd. V, p. 96 (1826). — 6) SCHOENBEIN, Pogg. Ann., Bd. LXVII, p. 211 (1846). — 7) MULDER, Chemie der Ackerkrume, Bd. I, p. 247 (1861); Bd. II, p. 193. — 8) BOUSSINGAULT, Compt. rend., 1857, 1859; Agronomie, Tome II, p. 1, 40; Tome V, p. 311; Tome VI, p. 191; MULDER, l. c., Bd. II, p. 197.

des Salpeterstickstoffs für die höheren Pflanzen kennen gelernt hatte, sehr ausführlich mit dem Vorgange der Nitrifikation in der Ackererde. Daß der Salpeter des Bodens auf Kosten des Ammoniakstickstoffes des Bodens und des Luftsauerstoffes entsteht, hatte bereits DAVY¹⁾ ausgesprochen, und LIEBIG²⁾ hatte die Oxydation des Ammoniak zu Salpetersäure ausführlich begründet. BOUSSINGAULT³⁾ zeigte außerdem, daß der Stickstoff der Atmosphäre selbst bei lebhaftester Nitrifikation absolut unbeteiligt bleibt. Daß übrigens der in höheren Pflanzen oft so reichlich auftretende Kalisalpeter als solcher aus dem Boden von außen aufgenommen wird, und nicht in der Pflanze selbst erzeugt wird, findet sich bereits von MULDER apodiktisch ausgesprochen⁴⁾.

Die Oxydation von Ammoniak zu Salpetersäure ist nun in der Tat durch zahlreiche Prozesse der Sauerstoffübertragung, besonders bei höherer Temperatur, möglich⁵⁾, und es ist bemerkenswert, daß nach LOEW⁶⁾ Platinmohr diese Reaktion katalytisch beschleunigen kann. Es ist aber wohl nicht nötig, auf diese Eventualitäten näher einzugehen, da sie für die natürliche Salpeterbildung keine direkte Bedeutung haben.

Daß die Nitrifikation im natürlichen Boden biologischer Natur ist und mit der Lebenstätigkeit von Mikroben direkt zusammenhängt, wurde 1877 von A. MÜLLER⁷⁾, SCHLOESING und MUNTZ⁸⁾, WARINGTON⁹⁾, SOYKA¹⁰⁾ wahrscheinlich gemacht. SCHLOESING und MUNTZ stellten die Hemmung des Vorganges durch Chloroform fest, und zeigten, daß Nitrifikation durch Schimmel- und Sproßpilze nicht hervorgerufen werden kann; sie erkannten den fördernden Einfluß höherer Temperatur und die Unentbehrlichkeit des Luftzutrittes. Organische Substanzen sollten die Kohlenstoffnahrung dieser Mikroben liefern. WARINGTON¹¹⁾, sowie BERTHELOT¹²⁾ suchten die Bedingungen der natürlichen Nitrifikation näher zu präzisieren. MUNTZ und MARCANO¹³⁾ untersuchten die Beteiligung von Mikroben bei der Entstehung der südamerikanischen Salpeterlager, und MUNTZ¹⁴⁾ führte das Vorkommen von jodsaurem Salz in den letzteren auf mikrobiische Oxydation aus Jodkali zurück.

Nach den spezifischen Erregern der Nitrifikation wurde aber von MILES¹⁵⁾, MUNRO¹⁶⁾, CELLI und MARINO ZUCCO¹⁷⁾ vergeblich gesucht;

1) H. DAVY, *Elem. d. Agrik.-Chem.* (1814), p. 408. — 2) J. LIEBIG, *Chem. i. ihr. Anw. auf Agrik.*, 7. Aufl., Bd. I, p. 314. — 3) BOUSSINGAULT, *ref. Ber. chem. Ges.*, Bd. VI, p. 36 (1873). — 4) MULDER, *l. c.*, Bd. III, p. 124. — 5) Eine Zusammenstellung bei H. PLATH, *Landw. Jahrb.*, Bd. XVI, p. 891 (1887); W. TRAUBE u. A. BULTZ, *Ber. chem. Ges.*, Bd. XXXVII, p. 3130 (1904). Neudrings hat wieder SESTINI (*Landw. Versuchstat.*, Bd. LX, p. 103 [1904]) die natürliche Nitratbildung teilweise auf anorganische Ursachen zurückgeführt. — 6) O. LOEW, *Ber. chem. Ges.*, Bd. XXIII, p. 1443 (1890). Auch TRILLAT, *Compt. rend.*, 1903, p. 53. — 7) A. MÜLLER, *Landw. Versuchst.*, Bd. VI, p. 263. — 8) TH. SCHLOESING u. A. MUNTZ, *Compt. rend.*, Tome LXXXIV, p. 301; Tome LXXXV, p. 1018 (1877); Tome LXXXVI, p. 892 (1878); Tome LXXXIX, p. 891, 1074 (1879). — 9) R. WARINGTON, *Ber. chem. Ges.*, Bd. X, p. 2241 (1877); Bd. XII, p. 1213 (1879); *Ann. chim. phys.*, Tome XIV, p. 562 (1878). — 10) SOYKA, *ref. Ber. chem. Ges.*, Bd. X, p. 2235 (1877). Auch STORER, *Just Jahresber.*, 1878, Bd. I, p. 499. — 11) WARINGTON, *Journ. chem. Soc.*, 1884, p. 637; 1885, p. 758; 1886, p. 228. — 12) BERTHELOT, *Compt. rend.*, Tome CI, p. 775 (1885); DÉHÉRAIN, *Annal. agron.*, Tome XIII, p. 241 (1887). — 13) MUNTZ u. MARCANO, *Compt. rend.*, Tome CI, p. 65 (1885). Ferner A. PLAGEMANN, *Kochs Jahresber.*, 1896, p. 2. — 14) MUNTZ, *Compt. r.*, Tome C, p. 1136 (1885). — 15) M. MILES, *Chem. Centr.*, 1887, p. 1317; *Biedermanns Cent.*, 1887, Bd. VIII, p. 514; MENOZZI, *Just. bot. Jahresb.*, 1888, Bd. I, p. 234. — 16) E. A. MUNRO, *Pharm. Journ. Tr.*, 1887, p. 578. — 17) A. CELLI u. F. MARINO ZUCCO, *Chem. Centr.*, 1887, p. 163; *Ber. chem. Ges.*, Bd. XIX, Ref. 818 (1886).

und FRANK¹⁾ ging so weit, die mikrobische Natur der Nitrifikation wieder gänzlich zu leugnen. 1887 brachten HUEPPE und HERAEUS²⁾ die wichtige Erkenntnis, daß die Nitrifikationsmikroben ihre Kohlenstoff- wie Stickstoffnahrung aus kohlensaurem Ammoniak beziehen können, so daß man Bakterien mit „anorganischer Kohlenstoffnahrung“ in diesen Organismen vor sich hat. Die Reinkultivierung der wirksamen Mikroben gelang jedoch erst 1890 WINOGRADSKY³⁾, nachdem dieser Forscher aufgefunden hatte, daß Gelatine oder ein anderer organischer Nährboden als Substrat für diese Bakterien ungeeignet ist, daß sie aber in Nährlösungen rein anorganischer Natur mit Ammoniakzusatz (WINOGRADSKY verwendete zuerst filtriertes Züricher Seewasser unter Zusatz von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, K_2HPO_4 und basischem Magnesiumkarbonat) lebhaft Nitratbildung erzeugen. Die Nitrosomonasformen WINOGRADSKYS bestätigten demnach durch ihr Verhalten völlig die Erfahrungen von HUEPPE über die Natur des Nitrifikationsprozesses. WINOGRADSKYS großes Verdienst ist es, gezeigt zu haben, daß der Prozeß der Salpeterbildung aus Ammoniaksalzen kein einheitlicher ist, sondern bedingt wird durch ein Zusammenwirken von Mikroben, welche Ammoniak zu Nitrit oxydieren [WINOGRADSKYS Gattungen Nitrosomonas mit zwei Arten: *N. europaea* und *javanica* und Nitrosococcus (*brasilienensis*)] und Mikroben, welche Nitrit zu Nitrat oxydieren: Nitrobacter. Die schwierige Trennung der Nitrosobakterien und Nitrit verarbeitenden Formen gelang WINOGRADSKY zuerst mit Hilfe der von KÜHNE⁴⁾ eingeführten Kieselsäuregallertnährböden; OMELIANSKI⁵⁾ hat statt dieses nicht leicht zu behandelnden Materials die Nitritbildner mit Erfolg auf Magnesia-Gipsplatten und auch auf Papierscheiben zu kultivieren vermocht. Nitrobacter ist nach WINOGRADSKY sehr gut auf Nitritagar zu züchten.

Nach den Untersuchungen von WINOGRADSKY ist nicht daran zu zweifeln, daß die aufgefundenen Nitrifikationsmikroben ubiquitär in jedem Ackerboden und pflanzenbewachsenen Territorium, welches Salpeter bildet, vorkommen und wir haben, wenn es auch nicht ausgeschlossen ist, daß in Zukunft noch weitere salpeterbildende Bakterien gefunden werden, gewiß einige der wichtigsten und verbreitetsten Formen in den WINOGRADSKYSchen Arten kennen gelernt. Die Versuche, noch weitere Organismen diesen Salpeterbildnern zuzugesellen, sind bisher erfolglos geblieben⁶⁾. Wie weit die Verbreitung der Nitrosobakterien reicht, haben die interessanten Untersuchungen von MUNTZ⁷⁾ über deren Verbreitung und deren Anteil an der Humusbildung in der Felsenregion

1) A. B. FRANK, Ber. bot. Ges., Bd. IV, p. CVIII (1886). — 2) F. HUEPPE, Tagblatt Naturforsch.-Vers. Wiesbaden, 1887; W. HERAEUS, Journ. f. Gasbeleucht. und Wasserversorgung, 1887, No. 11; Centr. Bakt., Bd. III, No. 13 (1887); Chem. Centr., 1888, Bd. I, p. 125. — 3) S. WINOGRADSKY, Compt. rend., Tome CX, p. 1013 (1890); Annal. Inst. Pasteur, Tome IV, p. 213, 257, 760 (1890); Tome V, p. 92, 577 (1891); Archiv. scienc. biolog., Tome I (1892), p. 87; Centr. Bakt. (II), Bd. II, p. 415 (1896). Lafars Handbuch der techn. Mykolog., Bd. III, p. 132 (1904). Über die die Nitratbildner in der Natur begleitenden Bakterienformen P. BERSTEYN, Arbeit. bakter. Inst. Karlsruhe, Bd. III, Heft 1 (1904). — 4) W. KÜHNE, Zeitschr. Biolog., Bd. XXVII, p. 172 (1891); Centr. Bakt., Bd. VIII, 410. — 5) V. OMELIANSKI, Centr. Bakt. (II), Bd. V, p. 537 (1899); Bd. VIII, p. 785 (1902). — 6) So die Angaben von BURRI u. STUTZER, Centr. Bakt. (II), Bd. I, p. 722 (1895), Bd. II, p. 105 (1896), welche vom Verf. selbst zurückgezogen wurden (STUTZER, ibid., Bd. VII, p. 168 (1901); STUTZER u. HARTLEB, ibid., Bd. II, p. 701 (1896); Bd. III (1897). Hierher vielleicht auch die Angaben von RULLMANN, ibid., Bd. III, p. 228 (1897). — 7) MUNTZ, Compt. rend., Tome CXI, p. 1370 (1890).

des Hochgebirges gezeigt. Von den quantitativen Versuchen WINOGRADSKYS seien als Beispiele für die Intensität der Ammoniakoxydation nachstehende angeführt.

Kultur No. 1	oxydierte	722,0 mg N;	assimilierte	19,7 mg C;	$\frac{N}{C} = 36,6$
" " 2	"	506,1 " "	"	15,2 " "	$= 33,3$
" " 3	"	928,3 " "	"	26,4 " "	$= 35,2$
" " 4	"	815,4 " "	"	22,4 " "	$= 36,4$

Kultur No. 1 führte über:

in frischer Nährlösung	N in HNO_2	N in HNO_3
am 11. März	81,3 mg	3,2 mg
" 1. Mai	202,7 "	3,1 "
" 13. Juni	151,1 "	2,3 "
" 30. Juli	278,3 "	

Wie ergiebig der natürliche Nitrifikationsprozeß sein kann, berechnete DÉHÉRAIN ¹⁾, welcher findet, daß die bakterielle Salpeterbildung in ungedüngter Schwarzbirke in feuchten Jahren 200 kg Salpeter-N pro Hektar erzeugen kann, entsprechend einer Düngung von 1250 kg Chilisalpeter und mehr, als die anspruchsvollste Feldfrucht verlangen kann.

Die Doppelnatur des natürlichen Nitrifikationsprozesses wurde alsbald durch WARINGTON ²⁾, MUNTZ ³⁾ bestätigt, sowie durch andere Forscher. In einer Reihe von Arbeiten wurde der Einfluß verschiedener Mineralsalze [CROCHETELLE und DUMONT ⁴⁾, WITHERS und FRAPS ⁵⁾] auf die Nitrifikation studiert, wobei sich Zusatz von 2—3 Prom. K_2CO_3 , auch 0,7—0,8 Proz. K_2SO_4 , sowie von Calciumkarbonat als förderlich erwies. DÉHÉRAIN ⁶⁾ und SCHLOESING ⁷⁾ legten den günstigen Einfluß einer guten Durchlüftung des Bodens, und vor allem einer ausreichenden Wasserversorgung für die bakterielle Salpeterbildung dar. Den schädlichen Einfluß steigender Acidität des Substrates beleuchteten EWELL und WILEY ⁸⁾.

1) DÉHÉRAIN, Compt. rend., Tome CXXV, p. 209, 278 (1897); Annal. agron., Bd. XXI, p. 353 (1896). Über die Stickstoffverbindungen in der Ackererde ferner G. ANDRÉ, Compt. rend., Tome CXXXVI, p. 820 (1903). — 2) WARINGTON, Chem. News, Vol. LXI (1890); Vol. LXIII (1891); Vol. LXVIII, p. 175 (1893); Journ. chem. Soc., Vol. XLIX, p. 484 (1891). — 3) A. MUNTZ, Compt. rend., Tome CXII, p. 1142 (1891). Von gleichzeitigen bestätigenden Arbeiten ist zu nennen LEONE, Gaz. chim. ital., Vol. XX, p. 149 (1890); SCHLOESING, Compt. rend., Tome CX, p. 429 (1890); BERTHELOT, ibid., p. 588; P. u. G. FRANKLAND, Proc. Roy. Soc., Vol. XLVII, p. 296 (1890); Phil. Trans., Vol. CLXXXI, p. 107 (1891); CHAUD, Compt. rend., Tome CXIV, p. 181; HELM, Kochs Jahresber., 1894, p. 265. Zusammenfassung: WORTMANN, Landw. Jahrb., Bd. XX, p. 175 (1891); DÉHÉRAIN, Compt. rend., Tome CXVI, p. 1091 (1893); OMELJANSKI, Centr. Bakt. (II), Bd. V, p. 473 (1900). — 4) J. CROCHETELLE u. J. DUMONT, Compt. rend., Tome CXVII, p. 670 (1893); Tome CXIX, p. 93 (1894); Tome CXVIII, p. 604 (1894); Tome CXXV, p. 469 (1897). — 5) W. A. WITHERS u. G. S. FRAPS, Journ. Americ. chem. Soc., Vol. XXIII, p. 318 (1900); Vol. XXIV, p. 528 (1901); Vol. XXIX, p. 225 (1903); FRAPS, Chem. C., 1904, Bd. II, p. 1426. Über Kalkeinfluß auch F. POLSZENIUSZ, Zeitschr. landw. Versuchswes. Österr., Bd. I, p. 235 (1898). Nachteilige Wirkung von CS_2 : CHAUDON DE BRIAILLES, Kochs Jahresb., 1895, p. 280; PAGNOUL, Compt. rend., Tome CXX, p. 812 (1895); Ann. agr., 1895, p. 497. — 6) P. DÉHÉRAIN, Compt. rend., Tome CXVI, p. 1041, 1091 (1893); Tome CXXI, p. 30 (1895); Tome CXXV, p. 278 (1897). — 7) TH. SCHLOESING F., ibid., Tome CXXV, p. 824 (1897). Vgl. auch BEHLERT, Fühl. Landw. Ztg., 1904, Heft 1. — 8) E. EWELL u. WILEY, Chem. C., 1896, Bd. II, p. 251. Über Phosphorsäurebedarf der Nitrifikationsmikroben: G. WIMMER, Zeitschr. Hyg., Bd. XLVIII, p. 135 (1904).

MIGULA¹⁾ zeigte das Vorkommen von Nitrifikationsmikroben im Waldboden, für den vordem EBERMAYER²⁾ das Vorhandensein von Nitraten bestritten hatte. Von erfolgreichen Isolationsversuchen der Nitrifikationsmikroben aus verschiedenen Substraten seien noch jene durch BEDDIES³⁾, SCHULTZ-SCHULTZENSTEIN⁴⁾ und FREMLIN⁵⁾ namhaft gemacht. Die Nitrifikation im Meerwasser ist noch sehr wenig erforscht. BAUR⁶⁾ hat aber bereits nitrifizierende Bakterien im Kieler Hafen nachgewiesen.

Zum qualitativen Nachweise der aus Ammoniak in den Kulturen gebildeten salpetrigen Säure eignet sich vor allem die ungemein empfindliche GRIESSsche Reaktion (Sulfanilsäure und Naphthylamin in saurer Lösung), eventuell die von ERDMANN⁷⁾ angewendete Modifikation: salzsaure Sulfanilsäurelösung mit Amidonaphtholdisulfosäure. Anwendbar ist auch die PLUGGESche Reaktion: Phenol + Quecksilbersalz in saurer Lösung⁸⁾. Nitrite geben ferner Grünfärbung mit essigsaurer Antipyrinlösung [SCHUYTEN⁹⁾]. Zur quantitativen Nitritbestimmung benutzt man die jodometrische Methode oder die Oxydation der HNO_2 durch Chlorsäure zu Salpetersäure¹⁰⁾.

Die Nitrite lassen sich eventuell nach LACOMME und MOREL¹¹⁾ durch Zerstörung derselben beim Erwärmen mit überschüssigem Salmiak von den Nitraten trennen, welche letztere unverändert bleiben.

Zum Nachweise des Salpeters dienen die bekannten Reaktionen mit Eisenvitriol, Indigo, Brucin oder Diphenylamin, über deren Empfindlichkeitsgrenzen WAGNER¹²⁾ Angaben gemacht hat. Verfeinerungen und Modifikationen der Brucin- H_2SO_4 -Methode haben PÉCHARD¹³⁾, sowie CAZENEUVE und DÉFOURNEL¹⁴⁾ angegeben. Die Diphenylaminprobe kann hier, weil andere störende Substanzen, wie stark oxydierende Stoffe, Zucker fehlen, mit Vorteil benutzt werden¹⁵⁾. Die quantitative Salpetersäurebestimmung wird vorgenommen nach der allgemein verwendbaren Methode von SCHLOESING, deren Details in den chemisch-analytischen Handbüchern zu ersehen sind¹⁶⁾. BOUSSINGAULT¹⁷⁾ verwendete die Indigotinreaktion zur quantitativen Salpetersäurebestimmung. Auch die Brucinreaktion läßt sich zur kolorimetrischen HNO_3 -Bestimmung anwenden¹⁸⁾. Bezüglich der Salpetersäurebestimmung in Ackerböden sei

1) W. MIGULA, Centr. Bakt. (II), Bd. VI, p. 365 (1900). — 2) EBERMAYER, Ber. bot. Ges., Bd. VI, p. 217 (1888). — 3) A. BEDDIES, Chem.-Ztg., 1899, p. 645; 1901, p. 523. — 4) SCHULTZ-SCHULTZENSTEIN, Centr. Bakt. (II), Bd. X, p. 216. — 5) H. S. FREMLIN, Chem. C., 1903, Bd. I, p. 1153; Proc. Roy. Soc. London, Vol. LXXI, No. 473 (1903). — 6) BAUR, Wissenschaftliche Meeresuntersuchungen, Bd. VI, Heft 9, Kiel 1902. — 7) H. ERDMANN, Ber. chem. Ges., Bd. XXXIII, p. 210 (1900). — 8) Hierzu PLUGGE, Chem. C., 1896, Bd. I, 1283; DÉNIGÈS, *ibid.*, 1895, Bd. II, p. 946. — 9) M. C. SCHUYTEN, Chem.-Ztg., 1896, p. 722. Über andere Nitritreaktionen vgl. BAUDET u. JANDIER, Chem. C., 1897, Bd. II, p. 65; E. RIEGLER, Zeitschr. analyt. Chem., Bd. XXXVI, p. 306, 377 (1897). — 10) Näheres bei B. GRÜTZNER, Arch. Pharm., Bd. CCXXXV, p. 241 (1897). — 11) LACOMME u. A. MOREL, Biochem. Centr., 1903, Ref. 1379. — 12) A. WAGNER, Zeitschr. analyt. Chem., Bd. XX, p. 329 (1881). — 13) P. PÉCHARD, Compt. rend., Tome XXI, p. 758 (1896). — 14) CAZENEUVE u. DÉFOURNEL, Chem. C., 1901, Bd. II, p. 231. — 15) Über die Fehlerquellen der Diphenylaminreaktion auf Nitrat: SOLTSIEN, Chem. C., 1887, p. 1572; H. KASERER, *ibid.*, 1903, Bd. I, p. 737. — 16) Die von PFEIFFER u. THURMANN, Landw. Versuchs., Bd. XLVI, p. 1 (1895) erhobenen Einwände haben sich in der Nachprüfung von P. LIECHTI u. RITTER, Zeitschr. analyt. Chem., Bd. XLII, p. 205 (1903) als nicht begründet erwiesen. — 17) BOUSSINGAULT, Agronomie, Tome II, p. 217; ferner TROTMAN u. PETERS, Chem. C., 1902, Bd. II, p. 155. — 18) H. NOLL, Zeitschr. angew. Chem., Bd. XIV, p. 1317 (1901).

noch auf die Mitteilungen von KUNTZE¹⁾ und von MONTANARI²⁾ verwiesen.

Über die Erforschung der Nitrifikation waltete ein glücklicheres Geschick als bezüglich der Salpetergärung, und dank der Arbeiten von WINOGRADSKY und OMELIANSKI sind eine Reihe der wichtigsten Fragen in der Ernährungsphysiologie der Nitrifikationsmikroben als gelöst zu betrachten.

Am unklarsten ist jedoch noch die Frage, inwiefern die freie CO₂ der Atmosphäre für die Kohlenstoffversorgung der Nitrosomonaden nötig ist, und ob irgendwelche Karbonate als Kohlenstoffquelle fungieren können oder nicht. Die ersten Versuche WINOGRADSKYS zeigten nur, daß im Substrat keine andere C-Verbindung als ein Karbonat (es wurde basisches Mg-Karbonat dargereicht) vorhanden zu sein braucht, um die Mikroben zum Gedeihen zu bringen, und ließen im übrigen den Anteil der Kohlensäure der Luft oder des Wassers und den etwaigen Anteil von Karbonaten der Nährlösung unbestimmt. GODLEWSKI³⁾ zeigte hierauf in einigen interessanten Versuchsreihen, daß der Nitrifikationserfolg ausbleibt, wenn man nur basisches Mg-Karbonat als CO₂-Quelle darreicht und die Bakterien von der Kohlensäure der Luft abschließt. Doch ist nach neueren Versuchen von WINOGRADSKY und OMELIANSKI⁴⁾ die Angelegenheit noch nicht aufgeklärt, da sich die Darreichung von neutralem Alkalikarbonat (Na₂CO₃) neben freier CO₂ als unentbehrlich herausgestellt hat; dabei wirkt das Na₂CO₃ nicht durch Erzeugung alkalischer Reaktion, da es durch NaHCO₃ nicht ersetzt werden kann. Daß auch andere Forscher den günstigen Einfluß von Karbonaten wahrgenommen haben, wurde schon oben erwähnt. Hervorgehoben sei, daß WINOGRADSKY auch einen Zusatz von Eisensalzen als günstig für die Nitrifikation befanden.

Die Frage, ob auch organische Amine etc. von den Nitrifikationsmikroben zu Salpeter oxydiert werden können, wurde bereits durch MUNRO⁵⁾ und von DEMOUSSY⁶⁾ zu beantworten gesucht, und diese Forscher glaubten auch eine Nitrifikation organischer Stoffe annehmen zu dürfen. Die Nachuntersuchung von OMELIANSKI⁷⁾ konnte jedoch bezüglich der Verarbeitung von Harnstoff, Asparagin, Ovalbumin, Methylamin und Dimethylamin nur negative Resultate erzielen, so daß sich OMELIANSKI zum Schlusse genötigt sah, daß aus organischen Stickstoffverbindungen vorher ihr N in Form von NH₃ abgespalten werden müsse, ehe die Nitrosomonaden die Nitrifikation beginnen können. OMELIANSKI⁸⁾ erzielte ferner keine positiven Erfolge, als er prüfte, ob Nitrobacter auch imstande sei, schweflige und phosphorige Säure zu oxydieren. Es scheint demnach, als ob Nitrobacter ebenso ausschließlich auf HNO₂ oxydierend wirken könne, wie Nitrosomonas auf NH₃. Die Konzentration der dargereichten NH₃- bzw. HNO₂-Mengen darf gewisse Grenzen ohne Schädigung des Vorganges nicht überschreiten. Nach ROLANTS⁹⁾ wird freies Ammon bis zu einem Gehalte von 0,2 g pro Liter vollständig nitrifiziert, bei mehr als 0,5 g auf 1000 Wasser war die Nitrifikation völlig

1) L. KUNTZE, Chem. Centr., 1896, Bd. II, p. 1133. — 2) C. MONTANARI, ibid., 1901, Bd. II, p. 793. — 3) E. GODLEWSKI, Anzeig. Akad. Krakau, 1892, p. 408; Juni 1895; Centr. Bakter. (II), Bd. II, p. 458 (1896); Bot. Ztg., 1896, p. 177. — 4) WINOGRADSKY u. OMELIANSKI, Centr. Bakt. (II), Bd. V, p. 334 (1899). — 5) MUNRO, Chem. Centr., 1888, Bd. II, p. 1535. — 6) DEMOUSSY, Annal. agron., Tome XXV, p. 222 (1899). — 7) OMELIANSKI, Centr. Bakt. (II), Bd. V, p. 481 ff. (1899). — 8) OMELIANSKI, ibid., Bd. IX, p. 63 (1902). — 9) E. ROLANTS, Revue d'Hygiène, Tome XXV, p. 521 (1903).

sistiert. Ammoniumkarbonat wird sehr gut verarbeitet, sogar bis zu 2 g pro 1 Liter Nährlösung. WINOGRADSKY verabreichte den Nitrobakterkulturen 1 g NaNO_2 auf 1 Liter Nährlösung. BOULLANGER und MASSOL¹⁾ fanden Stillstand der Nitritbildung bei einer Konzentration von 30—50 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ im Liter andererseits aber, wenn die gebildete Magnesiumnitritmenge schon 13—15 g pro Liter erreicht hatte. Organische Ammonsalze wurden bis zu 6—10 g im Liter vertragen. Die Nitratbildung stockte, wenn die dargereicherte Nitritmenge mehr als 20—25 g pro Liter betrug. Freies Ammoniak entfaltet, wie WARINGTON zuerst angegeben hat und WINOGRADSKY und OMELIANSKI bestätigt haben, eine außerordentlich stark hemmende Wirkung auf die Nitratbildner; schon 1:1 Million NH_3 -Zusatz zeigt einen deutlichen Einfluß. Es sind also die Nitritverarbeiter (Nitrobacter) biologisch mit ihrem Gedeihen eng verknüpft mit der Funktion der Nitritbildner (Nitrosomonas).

Eine hemmende Wirkung der Gegenwart organischer Verbindungen auf die Tätigkeit der Nitrifikationsmikroben war bereits von FRANKLAND, MUNRO und anderen Forschern beobachtet worden, wurde aber von anderer Seite wieder in Abrede gestellt, z. B. von LEONE²⁾. Eingehende Untersuchungen über dieses Thema verdanken wir aber vor allem WINOGRADSKY und OMELIANSKI, welche uns die außerordentlich interessante Tatsache kennen lehrten, daß schon relativ kleine Mengen von Glykose, Pepton, Asparagin, Harnstoff ausreichend sind, das Wachstum der Nitritmikroben und Nitratbildner zu hemmen und gänzlich zu unterdrücken. Die genannten Forscher gaben folgende Daten an:

	Nitritmikroben		Nitratmikroben	
	hemmende Dosis in Proz.	gänzlich hindernde Dosis in Proz.	hemmende Dosis in Proz.	gänzlich hindernde Dosis in Proz.
Glykose	0,025 bis 0,05	0,2	0,05	0,2 bis 0,3
Pepton	0,025	0,2	0,8	1,25
Asparagin	0,05	0,3	0,05	0,5 bis 1,0
Glyzerin	mehr als 0,2	?	0,05	mehr als 1,0
Harnstoff	mehr als 0,2	?	0,5	mehr als 1,0
Natriumacetat	0,5	mehr als 1,5	1,5	3,0
Natriumbutyrat	0,5	mehr als 1,5	0,5	1,0
Fleischbrühe	10,0	20 bis 40	10,5	60,0
Ammoniak	—	—	0,0005	0,015

Diese Beobachtungen bieten eine Fülle des wichtigsten und lehrreichsten biologischen Materials, und lehren, wie wenig absolut gültig unsere landläufigen Vorstellungen über die physiologische Wirkung verschiedener Stoffe, Nährstoffe und Gifte sind; mit Recht sagt WINOGRADSKY: „Alle diese unerwarteten Tatsachen beweisen uns von neuem, wie tiefgehende Unterschiede der physiologischen Eigenschaften in der Mikrobienvelt vorhanden sind. Sie sind es bis zu dem Grade, daß die Nahrungsbedürfnisse, oder im allgemeinen die Lebensbedingungen fast diametral entgegengesetzt sein können. Die für die eine Art besten Verhältnisse können für eine andere geradezu verderblich sein, und dieselbe Substanz kann bald das beste Nahrungsmittel, bald ein gleichgültiger Stoff, bald endlich ein kräftiges Antiseptikum sein.“ Der Zucker, den

1) E. BOULLANGER u. L. MASSOL, Annal. Inst. Pasteur, Tome XVII, p. 492 (1903); Tome XVIII, p. 180 (1904). — 2) T. LEONE u. O. MAGNANINI, Ber. chem. Ges., Bd. XXIV, Ref. p. 674 (1891).

wir so allgemein als hervorragenden Nährstoff kennen, übertrifft in seiner schädlichen Wirkung von 2:1000 auf die Nitrosomonaden die Wirkung der Phenole, und das Ammoniak bei weitem Sublimat und die stärksten Antiseptika. Es sind eben die verschiedenen Organismen in bezug auf die nährenden und giftigen Stoffe verschieden „gestimmt“, ähnlich wie hinsichtlich des Sauerstoffbedarfes die anaeroben und aeroben Wesen, und WINOGRADSKY hat der Entdeckung des Lebens ohne Sauerstoff durch PASTEUR ein würdiges Seitenstück zugesellt, das „Leben ohne Zucker“.

Es liegt angesichts der weit verbreitet nachgewiesenen Beteiligung von Enzymen bei den biologischen Oxydationsprozessen nahe an Produktion von spezifisch wirkenden Oxydasen bei den Nitritbildnern und Nitratbildnern zu denken. Für die besonders energisch oxydierend wirkenden Nitrosomonaden versuchte bereits OMELIANSKI¹⁾ ein Ammoniak-oxydierendes Enzym nachzuweisen, hatte jedoch hierbei keinen positiven Erfolg zu verzeichnen. Ob es richtig ist, daß, wie KASTLE und ELVOVE²⁾ annehmen, auch im Tierkörper Nitrite zu Nitraten oxydiert werden können, und man daher eine weitere Verbreitung der nitrifikatorischen Fähigkeiten bei Organismen annehmen darf, muß noch die Zukunft lehren.

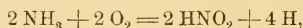
Als Zwischenprodukte bei der Oxydation von Ammoniak zu salpetriger Säure könnte man das Diamid N_2H_4 sowie Hydroxylamin $NH_2 \cdot OH$ erwarten, eventuell auch Stickstoff, welche sich in die Reihe der Verbindungen in folgender Form einordnen lassen:

Ammoniak NH_3	oder $N_2 \cdot (OH)_3H_3$ als Hydroxyd
Diamid N_2H_4	„ $N_2 \cdot (OH)_3H_7$
Hydroxylamin NH_2OH	„ $N_2 \cdot (OH)_4H_6$
Stickstoff N_2	„ $N_2 \cdot (OH)_5H_5$
Salpetrige Säure HNO_2	„ $N_2 \cdot (OH)_6H_2$
Salpetersäure HNO_3	„ $N_2(OH)_{10}$

Diamid und Hydroxylamin, beide, soweit bekannt, heftig toxisch wirksam (allerdings ist ihre Wirkung auf Nitrosomonas noch nicht geprüft) könnten noch in sehr kleinen Mengen als Intermediärprodukte nachgewiesen werden; bisher ist über einschlägige Befunde nichts bekannt. Stickstoff wurde hingegen bereits durch GODLEWSKI wie durch SCHLOESING³⁾ bei Nitrifikationsprozessen nachgewiesen. Doch erklärt GODLEWSKI seine Bildung durch die gleichzeitige Gegenwart von Ammoniak und salpetriger Säure. Die Hypothesen, welche man bezüglich der Entstehung der organischen Körpersubstanzen der Nitrosomonas aus Ammoniak und Kohlensäure aufgestellt hat, sind wohl sämtlich verfrüht. WINOGRADSKY dachte sich, daß aus dem kohlensauren Ammon der Nahrung zunächst Harnstoff ent-

stehe: $(NH_4)_2CO_3 = CO \begin{matrix} \nearrow NH_2 \\ \searrow NH_2 \end{matrix} + 2H_2O$, und dieser auf noch unbekannte

Art die Proteinsubstanzen liefere. O. LOEW⁴⁾ nahm wieder an, daß die Oxydation von Ammoniak teilweise unvollständig verlaufe:



und der entstandene Wasserstoff die Kohlensäure zu Formaldehyd reduziere, welches durch Polymerisation Zucker liefert. Diese Anschauungen sind, wie derartige Hypothesen stets, sehr willkürlich gewählt.

1) W. OMELIANSKI, Centr. Bakt. (II), Bd. IX, p. 113 (1903). — 2) J. H. KASTLE u. E. ELVOVE, Americ. chem. journ., Vol. XXXI, p. 195 (1904). — 3) TH. SCHLOESING, Compt. rend., Tome CIX, p. 883 (1889). — 4) O. LOEW, Bot. Centr., Bd. XLVI, p. 223 (1891); Bakter. Centr., Bd. IX, p. 659 (1891).

§ 7.

Die Assimilation von Stickstoffgas durch Bakterien.

Die Assimilation von Stickstoffgas und damit die Ausnützung der ungeheuren Menge Stickstoff, welchen die Erdatmosphäre enthält, und welchen die terrestrischen Gewässer unter den absorbierten Gasen enthalten, ist, soweit wir wissen, auf bestimmte Formenkreise der Bakterien eingeschränkt, von denen die eine Gruppe in Symbiose mit höherstehenden Gewächsen lebt, und diesen auch den Genuß der ihnen selbst zu Gebote stehenden Stickstoffquelle vermittelt; die anderen aber im Humusboden, sowie in den Meeren und süßen Gewässern freilebend den zur Verfügung stehenden freien Stickstoff assimilieren.

Höhere Pilze sind bisher nicht mit Sicherheit als „Stickstoff fixierend“ erkannt worden. BOUSSINGAULT¹⁾ stellte bereits Versuche mit *Penicillium* an, welche keine Stickstoffgewinnung aus der Luft durch diese Pilze annehmen ließen. Hinsichtlich der Schimmelpilze sind aber positive Angaben später öfters in der Literatur aufgetaucht. So wollten SESTINI und DEL TORRE²⁾ Assimilation des atmosphärischen N durch Schimmelpilze annehmen, und in neuerer Zeit sind Mitteilungen von PURIEWITSCH³⁾ und von SAIDA⁴⁾ erschienen, wonach sich eine Verwertung des gasförmigen Stickstoffes durch *Penicillium*, *Aspergillus*, *Fusisporium* und andere Pilzformen nachweisen lasse. Beide Arbeiten lassen aber einen überzeugenden Beweis für diese Behauptung vermissen und geben insbesondere in methodischer Hinsicht viel zu wenig eingehende Aufschlüsse, zumal es sich um N-Differenzen von wenigen Milligramm, ja Bruchteilen von solchen, handelt. Das Gleiche läßt sich auch bezüglich der Mitteilung von CH. TERNETZ⁵⁾ über einen (vielleicht Mykorrhiza bei *Vaccinium oxycoccos* bildenden) Pilz aus Torfboden sagen. BREFELD⁶⁾ hat sich der Mühe unterzogen, zu untersuchen, ob die von *Ustilago* durchwucherten Gramineen eine Stickstoffanreicherung aus der Atmosphäre durch Vermittlung ihres Parasiten erfahren können, da die Erfahrung lehrt, daß die verpilzten Pflanzen ein üppigeres Wachstum zeigen. Das Resultat dieser Untersuchungen war jedoch ein negatives. Ähnliches dürfte auch von dem „symbiontischen“ Pilz der *Lolium*früchte zu erwarten sein⁷⁾.

Wenig Sicheres und allgemein Gültiges läßt sich zur Zeit bezüglich der mit Wurzeln höherer Pflanzen so häufig symbiontisch lebenden Fadenpilze, der von FRANK⁸⁾ als Mykorrhiza bezeichneten Gebilde und ihrem Anteil an der Assimilation von freiem Stickstoff, sowie an der Stickstoffversorgung ihrer Wirtspflanzen sagen; ja, es ist sehr zweifelhaft, inwieweit alle diese Pilzwurzeln biologisch und physiologisch verwandte Vorkommnisse darstellen. FRANK⁹⁾ unterschied die in die

1) BOUSSINGAULT, *Agronomie etc.*, Tome II, p. 301. — 2) F. SESTINI u. J. DEL TORRE, *Bull. soc. chim.*, 1875, p. 494. — 3) K. PURIEWITSCH, *Ber. botan. Ges.*, Bd. XIII, p. 342 (1895). — 4) K. SAIDA, *ibid.*, Bd. XIX, *Gen.-Versamml.-Heft*, p. 107 (1901). — 5) CH. TERNETZ, *Ber. Botan. Ges.*, Bd. XXII, p. 267 (1904). — 6) O. BREFELD, *Centr. Bakter.* (II), Bd. VIII, p. 24 (1902). — 7) Vgl. hierzu jedoch die Angaben von L. HILTNER, *Centr. Bakter.* (II), Bd. V, p. 831 (1899). Über den *Lolium*-Pilz ferner E. M. FREEMAN, *Phil. Trans. Roy., Ser. B*, Vol. CXCVI (1903), p. 1. — 8) A. B. FRANK, *Tageblatt Naturforsch.-Vers. Straßburg*, 1885, p. 101; *Ber. bot. Ges.*, Bd. III, p. 128, *Gen.-Versamml.-Heft*, p. 27 (1885). — 9) FRANK, *Ber. bot. Ges.*, Bd. V, p. 395 (1887); Bd. VI, p. 248 (1888); Bd. IX, p. 244 (1891); Bd. X, p. 577 (1892); *Forstwiss. Centr.*, 1894.

Wurzelzellen eindringenden Mykorrhizen als „endotrophe“ von den „ektotrophen“, welche nur einen dichten Mantel von Pilzfäden an der Wurzeloberfläche bilden. Die ersten Mitteilungen über Wurzelpilze gab KAMIENSKI¹⁾ bezüglich *Monotropa Hypopitys*. FRANK erkannte die weite Verbreitung solcher Gebilde, welche später durch die Untersuchungen von SCHLICHT²⁾, SARAuw³⁾, GROOM⁴⁾, JANSE⁵⁾ und STAHL⁶⁾ noch weiter aufgehellte wurde. Über die Zugehörigkeit der Mykorrhizapilze wurden aber die verschiedensten Meinungen geäußert. FRANK dachte an einen Zusammenhang mit Tuberaceen, und späterhin wurden wohl allgemein die Mykorrhizafäden als Pilzhypen aufgefaßt, wie denn auch MÖLLER⁷⁾ die Mykorrhiza von *Pinus* als von Mucorineen abstammend ansieht. Es ist aber zum mindesten diese Ansicht nicht allgemein berechtigt. Für die Wurzelanschwellungen von *Alnus* ist durch die Untersuchungen von SHIBATA⁸⁾ und HILTNER⁹⁾ gezeigt worden, daß diese endotropen Mykorrhizabildungen durch streptothrixartige Bakterien bedingt sind. Nun hat HILTNER und NOBBE¹⁰⁾ für die *Alnus*-arten die Assimilation von freiem N sicher bewiesen, und es ist wohl kaum zu zweifeln, daß man es hier mit Vorkommissen zu tun hat, welche den Wurzelknöllchen der Leguminosen anzureihen sind, mit denen sie auch hier gemeinsam besprochen werden sollen. HILTNER will diese *Alnus*-knöllchen ganz von den endotropen Mykorrhizen getrennt wissen. Nach SHIBATA ist aber der Symbiont in den Wurzelanschwellungen der *Myrica*-arten gleichfalls ein Spaltpilz, und zwar ein *Actinomyces*; über N-Fixierung durch *Myrica* ist noch nichts bekannt. Über den Pilz der *Elaeagnus*-wurzeln äußert HILTNER ebenfalls die Vermutung, daß er ein streptothrixartiger Spaltpilz sei. Für die *Elaeagnus*-arten ist durch diesen Forscher, ebenso wie für *Alnus*, die Fixierung von freiem N sicher erwiesen worden. Andere Mykorrhizaarten sind jedoch auch neueren Untersuchungen zufolge sicher durch Fadenpilze erzeugt. So gehören in den Wurzelanschwellungen der *Podocarpus*-arten, über die wir Mitteilungen von O. KELLNER, TUBEUF, NOBBE und HILTNER, JANSE und SHIBATA besitzen, nach HILTNER und SHIBATA die Pilzhypen unzweifelhaft einem höheren Pilz an, nach NOBBE vielleicht einer *Peronosporacee*. Für *Podocarpus* ist nun nach NOBBE und HILTNER Fixierung von freiem N sehr wahrscheinlich. Auch der Symbiont in den *Psilotum*-wurzeln ist

1) FR. KAMIENSKI, Mém. soc. sc. nat. Cherbourg, Tome XXIV, p. 5 (1882); Bot. Centr., Bd. XXX, p. 2 (1887); WORONIN, Ber. bot. Ges., Bd. III, p. 205 (1885). — 2) A. SCHLICHT, Dissert. Erlangen, 1889; Ber. bot. Ges., Bd. VI, p. 269 (1888). — 3) G. SARAuw, Beihefte bot. Centr., Bd. VI, p. 24 (1896); Bot. Centr., Bd. LIII, p. 343 (1893); Rev. mycol., Tome XXV, p. 157 (1903). — 4) P. GROOM, Ann. of Bot., Vol. IX, p. 327 (1895). — 5) J. M. JANSE, Ann. Buitenzorg, Tome XIV, p. 53 (1896). — 6) E. STAHL, Jahrb. wiss. Bot., Bd. XXXIV, p. 539 (1900); F. W. NEGER, Naturw. Zeitschr. Land- u. Forstwirtschaft, Bd. I, p. 372 (1903). — 7) A. MÖLLER, Bot. Centr., Bd. XCIII, p. 257 (1903); Zeitschr. Forst- u. Jagdwesen, Bd. XXXV, p. 257 (1903). — 8) SHIBATA, Jahrb. wiss. Bot., Bd. XXXVII, p. 643 (1902). Über andere Streptothrixbefunde an Wurzeln vgl. BEIJERINCK, Centr. Bakt. (II), Bd. VI, p. 6 (1900). — 9) HILTNER, Forstl. naturwiss. Zeitschr., 1898, p. 415; Naturwiss. Zeitschr. f. Land- u. Forstwirtschaft, Bd. I, p. 12 (1903); BJÖRKENHEIM (Zeitschr. f. Pflanzenkrankh., Bd. XIV, p. 128 (1904)) hält den Knöllchenpilz der Erle hingegen für einen Hyphomyceten. — 10) NOBBE u. HILTNER, Landw. Versuchstat., Bd. LI, p. 160 (1899). WORONIN hatte zuerst den Pilz als Plasmodiophora angesprochen: Ber. bot. Ges., Bd. III, p. 102 (1885); später schloß er sich so wie FRANK der Ansicht von BRUNCHORST, Untersuch. botan. Inst. Tübingen, Bd. II, p. 162 (1886) an, daß es sich um einen echten Fadenpilz „*Frankia subtilis*“ handle.

nach BERNATSKY¹⁾ den höheren Pilzen zuzurechnen. Stickstoffbindung ist von verschiedenen Seiten auch für andere Mykorrhizen angenommen worden, so von JANSE, während MÖLLER für die Kiefermykorrhiza diese Funktion in Abrede stellt. FRANK, SARAUEW, GROOM und wohl auch TUBEUF²⁾ haben wohl ebensowenig begründet eine Art Nitrifikation des Humus-N als Hauptaufgabe der ektotrophen Mykorrhizen angesehen. FRANKS Erfahrungen über das Eingehen von Waldbäumen in mykorrhizafreiem Boden sind sehr vieldeutig. Daß man die Bedeutung der Mykorrhizen noch in ganz anderer Richtung mit Erfolg suchen kann, hat in neuester Zeit besonders STAHL gezeigt, welcher in interessanter Weise auf die Möglichkeit eines Zusammenhanges der Mykorrhizabildungen mit der Wasseraufnahme und Aschenstoffgewinnung hingewiesen hat.

Hinsichtlich der endotrophen Mykorrhizen haben eine Reihe neuerer Untersuchungen ergeben, daß die Pilzhypphen wirklich in den Wirtszellen der Auflösung anheimfallen, und so die Ansicht von FRANK hierüber bestätigt [W. MAGNUS³⁾, SHIBATA]. Es würden auf diese Weise die Eiweißstoffe der Pilzhypphen, welche durch ein von SHIBATA nachgewiesenes proteolytisches Enzym der Wurzelzellen gespalten werden können, dem Phanerogamenwirt zugute kommen und für den letzteren ein Stickstoffgewinn resultieren. Doch nehmen, wie erwähnt, manche Forscher, wie TUBEUF und HILTNER, an, daß bei reich entwickelter endotropher Mykorrhiza stets auch eine Luftstickstoffassimilation durch den Pilz eine Rolle spielt. Sollte sich dies bestätigen, so würden wir in dem Pilz der *Podocarpus*- und *Cryptomeria*wurzeln, vielleicht auch von *Psilotum* und anderen Pflanzen tatsächlich N-fixierende symbiontisch lebende höhere Pilze vor uns haben.

Im Anschlusse an diese negativen Resultate bezüglich höherer Pilze sei auch erwähnt, daß für Algen ebensowenig die Fixierung von Stickstoffgas erwiesen worden ist. Die Literatur enthält eine Reihe von Angaben, daß Algen den Luftstickstoff auszunutzen vermögen. Zuerst behauptete dies FRANK⁴⁾ für zahlreiche Erdalgen, sodann SCHLOESING und LAURENT⁵⁾ für Cyanophyceen, und KOCH und KOSSOWITSCH⁶⁾. Doch wandten bereits GAUTIER und DROUTIN⁷⁾ gegen SCHLOESING ein, daß es sich um Bakterienwirkungen handle, und in der Folge haben Nachuntersuchungen, wie jene von KOSSOWITSCH⁸⁾, MOLISCH und von KRÜGER und SCHNEIDEWIND⁹⁾ wohl erwiesen, daß reine Chlorophyceen-

1) BERNATSKY, zit. bei Shibata, l. c. Dort auch die übrige Literatur bezüglich der *Psilotum*mykorrhiza, welche SOLMS-LAUBACH zuerst beobachtete. — 2) v. TUBEUF, Naturwiss. Zeitschr. Land- u. Forstwirtsch., Bd. I, p. 67 (1903). Über die ebenfalls in ihrer Funktion noch unbekannte endotrophe Mykorrhiza von *Molinia* vgl. *ibid.*, p. 238. — 3) W. MAGNUS, Jahrb. wiss. Bot., Bd. XXXV, p. 205 (1900). In dieser Arbeit, wie bei SHIBATA findet sich die reichhaltige Mykorrhizaliteratur vollständig angeführt. Hierzu noch: M. MARCUSE, Dissert. Jena, 1902; N. BERNARD, Compt. rend., Tome CXXXVIII, p. 828 (1904). Mykorrhiza bei Moosen: A. J. GARJEANNE, Beihefte botan. Centr., Bd. XV, p. 470 (1903); B. NEMEC, Ber. Bot. Ges., Bd. XVII, p. 311 (1899); Beihefte botan. Centr., Bd. XVI, p. 253 (1904); J. PEKLO, Mykorrhiza bei den Muscineen, Bull. internat. Acad. Sci. Bohême, 1903. — 4) A. B. FRANK, Ber. bot. Ges., Bd. VII, p. 34 (1889); Landw. Jahrb., 1888, Heft 2; Bot. Ztg., 1893, p. 146. — 5) TH. SCHLOESING F. u. LAURENT, Compt. rend., Tome CXIII, p. 776, 1059 (1891); Tome CXV, p. 732 (1892). — 6) A. KOCH u. P. KOSSOWITSCH, Bot. Ztg., 1893, Bd. II, p. 321. Vgl. auch HELLRIEGEL, Zeitschr. Rübenzuck.-Indust., 1897. — 7) A. GAUTIER u. R. DROUTIN, Compt. rend., Tome CXIII, p. 820 (1891). — 8) P. KOSSOWITSCH, Bot. Ztg., 1894, Bd. I, p. 97; H. MOLISCH, Sitz.-Ber. Wien. Akad., Bd. CIV (I), p. 793, Oktober 1895. — 9) W. KRÜGER u. W. SCHNEIDEWIND, Landw. Jahrb., Bd. XXIX, p. 771 (1900).

kulturen (*Stichococcus*, *Chlorella*, *Chlorothecium*) kein Stickstoffgas assimilieren und die früheren positiven Ergebnisse durch unreine, mit Bakterien vermengte, Kulturen zu erklären sind. Vor kurzem hat aber hinsichtlich der Cyanophyceen BEIJERINCK¹⁾ die Behauptungen von SCHLOESING und LAURENT erneuert, und jedenfalls gezeigt, daß diese Organismen (welche er deswegen zu seiner Gruppe der „Oligonitrophilen“ rechnet), die Gegenwart vieler organischer Stoffe im Gegensatze zu anderen Algen vermeiden. Einen strengen Beweis für die Meinung BEIJERINCKs, daß für die Anabaenen *Nostocarten* und andere Blaualgen Assimilation von Luftstickstoff anzunehmen sei, kann ich in der vorliegenden Mitteilung jedoch nicht finden, auch wenn die beigebrachten biologischen Argumente noch so beachtenswert gelten müssen. Daß unter Umständen aber N-fixierende Bakterien mit Algen in Gemeinschaft leben können, und die Algen möglicherweise von der N-Fixierung der Bakterien Vorteile ziehen, haben die interessanten Mitteilungen von BOUILLHAC²⁾ über die Bakteriensymbiose von *Nostoc punctiforme* gezeigt; andere Algen, wie *Ulothrix*, sind jedoch zu dieser Symbiose nicht befähigt. In neuester Zeit haben dergleichen Fälle noch erheblich an Interesse gewonnen, da man *Azotobacter* mehrfach in Algensymbiose gefunden hat³⁾.

Es erübrigt uns, die Stickstofffixierung durch Bakterien näher zu betrachten.

A. Assimilation von Stickstoffgas durch frei lebende Bakterien.

Die ersten Beobachtungen über Stickstoffanreicherung in Bodenproben, welche frei von höheren Pflanzen sind, und keine andere Quelle zum Bezuge von Stickstoff besitzen, als die atmosphärische Luft, rühren von BERTHELOT⁴⁾ her, welcher alsbald diesen Vorgang auf Mikroben zurückführte, da die N-Fixation im Winter nicht zu konstatieren war, und durch Erhitzen auf 100° aufgehoben werden konnte; BERTHELOT bezeichnete direkt Bakterien als die Urheber dieser Stickstoffanreicherung. Ihm folgten darin DÉHÉRAIN und MAQUENNE⁵⁾, welche von einem „Buttersäureferment“ in der Ackerkrume berichteten und vielleicht unreine Kulturen der wirksamen Mikroben in Händen hatten, sowie GAUTIER und DROUIN⁶⁾, während SCHLOESING⁷⁾ die Stickstofffixierung durch unbehauten Boden überhaupt in Abrede stellte. Die Arbeiten BERTHELOTS fanden in der Folge durch PAGNOUL, TACKE, IMMENDORFF, ALPE und

1) BEIJERINCK, Centr. Bakt. (II), Bd. VII, p. 562 (1901). — 2) R. BOUILLHAC, Compt. rend., Tome CXXIII, p. 828 (1896); BOUILLHAC u. GUSTINIANI, Compt. rend., Tome CXXVII, p. 1274 (1904); Tome CXXXVIII, p. 293 (1904). — 3) Mit Volvox: J. REINKE, Ber. bot. Ges., Bd. XXI, p. 481 (1903); mit Oscillarien: H. FISCHER, Centr. Bakter. (II), Bd. XII, p. 267 (1904). — 4) BERTHELOT, Compt. rend., Tome CI, p. 775 (1885); Tome CIV, p. 205, 625 (1887); Tome CVI, p. 569, 1049, 1214 (1888); Tome CVII, p. 372 (1888); Tome CVIII, p. 700 (1889); Tome CIX, p. 277, 417 (1889); Tome CXV, p. 569 (1892); Tome CXVI, p. 842 (1893); Ann. chim. phys. (6), Tome XXX, p. 419 (1893). Die N-Fixation durch den Boden wurde auch von NICOLAI (Just. Jahresber., 1883, Bd. I, p. 46) und STRECKER, Journ. Landw., Bd. XXXIV, p. 1 (1886) bestätigt, doch ohne bestimmte Angabe, daß der freie Luft N fixiert werde. — 5) DÉHÉRAIN u. MAQUENNE, Bull. soc. chim., Tome XXXIX, p. 49 (1883); DÉHÉRAIN, Compt. rend., Tome CI, p. 1273 (1885); Ann. agron., Tome XII, p. 17 (1886); Compt. rend., Tome CVIII, p. 781, 873 (1889). — 6) GAUTIER u. R. DROUIN, Compt. rend., Tome CVI, p. 754, 863, 944, 1098, 1174, 1233, 1605 (1888). — 7) TH. SCHLOESING, F., Compt. rend., Tome CVI, p. 805, 898, 982, 1123 (1888); Tome CVII, p. 290 (1888); Tome CIX, p. 210, 345 (1889); BOUSSINGAULT, Agronomie, Tome VII, p. 175.

MENOZZI¹⁾ Bestätigung. Die Bemühungen BERTHELOTS, die wirksamen Mikroben zu isolieren, scheiterten jedoch, und BERTHELOT kam dazu, eine ganze Reihe von Organismen, schließlich auch Schimmelpilze mit der Stickstofffixierung im Ackerboden in Verbindung zu bringen. Unter diesen Verhältnissen war es ein außerordentlicher Erfolg, als es 1893 zuerst WINOGRADSKY²⁾ gelang, sein *Clostridium Pastenrianum*, einen großen anaëroben, dem Fitzschen *Bacillus butyricus* ähnlichen *Bacillus* aus verschiedenen Bodenproben zu isolieren, welcher sicher aus einer von Ammoniak etc. sorgfältig befreiten Luft seinen Stickstoffbedarf zu schöpfen vermag und hierbei in zuckerhaltiger Nährlösung Buttersäuregärung hervorruft. In zwei Versuchen auf 4 Proz. Zucker enthaltendem Nährsubstrate, welches anfangs absolut stickstofffrei war, betrug der Stickstoffgewinn nach 20 resp. 15 Tagen 28,87 mg resp. 24,68 mg Stickstoff. WINOGRADSKY sprach die Vermutung aus, daß das Bakterium im Plasma aus freiem N und naszierendem Wasserstoff (welcher bei der Buttersäuregärung entsteht) vielleicht zunächst Ammoniak bilde. Sehr geringer Zusatz von Ammoniak oder Nitrat beschleunigte wohl die Zuckervergärung des Mikroben, vermehrte jedoch nicht den endlichen Stickstoffgewinn; organische Stickstoffverbindungen waren wirkungslos. Fügte WINOGRADSKY auf 100 g Zucker mehr als 0,6 g Ammoniak- oder Nitrat-N hinzu, so hörte die Fixierung des Luftstickstoffes gänzlich auf. Unter den von WINOGRADSKY gebotenen Kulturbedingungen fixierte das *Clostridium* für 1 g verabreichte Dextrose ungefähr 2,5—3 mg freien Stickstoff. Von biologischem Interesse ist, daß der (nach WINOGRADSKY augenscheinlich auf der Erde sehr weit verbreitete, doch nicht in jedem Boden vorkommende) N-fixierende Mikrobe in der Natur stets mit zwei aëroben Arten vergesellschaftet vorkommt, welche wahrscheinlich für die Herstellung der erforderlichen Sauerstoffarmut der Bodenluft dienlich sind und hierfür von ihrem Symbionten Stickstoffverbindungen zur Verfügung gestellt erhalten. Auf Gelatine wuchs das *Clostridium* in WINOGRADSKYS Kulturen nicht; es wurde auf Möhrenscheiben und in flach ausgebreiteter Schicht zuckerhaltiger Flüssigkeit kultiviert: 1000 Wasser, 1 K_3PO_4 ; 0,5 $MgSO_4$; 0,01—0,02 NaCl, $FeSO_4$, $MnSO_4$; 20—40 Dextrose und $CaCO_3$ -Zufügung.

Einige Jahre später isolierten KRÜGER und SCHNEIDEWIND³⁾ von den Versuchsfeldern in Halle ein N-fixierendes Bakterium, welches binnen 62 Tagen 4,6—8,5 mg Luftstickstoff in Eiweiß-N überführte. Eine genaue Beschreibung zweier weiterer Formen von N-fixierenden Mikroben lieferte hierauf BEIJERINCK⁴⁾ in seiner interessanten Arbeit über „oligonitrophile“ Bakterien. Mit diesem Namen bezeichnete er jene Bakterien, welche in Nährsubstraten „ohne absichtlich zugefügte N-Verbindungen, aber auch ohne daß Fürsorge getroffen wird, um die letzten Spuren dieser Verbindungen zu entfernen“ leben können. Die gewöhnlichen saprophytischen Bakterienformen mit großem Bedürfnis an organischen N-Verbindungen faßt BEIJERINCK als „polynitrophile“ Arten zusammen,

1. PAGNOT, Compt. rend., Tome CX, p. 910 (1890); B. TACKE, Landw. Jahrb., Bd. XVIII, p. 439 (1888); H. IMMENDORFF, ibid., Bd. XXI, p. 281 (1892); ALPE u. MENOZZI, Kochs Jahresber., 1892, p. 213. — 2) S. WINOGRADSKY, Compt. rend., Tome CXVI, p. 1385 (1893); Tome CXVIII, p. 353 (1894); Arch. scienc. biol. Pétersbourg, Tome III, p. 297 (1895); Centr. Bakt. (I), Bd. IX, p. 43 (1902). — 3) KRÜGER u. SCHNEIDEWIND, Landw. Jahrb., Bd. XXIX, p. 801 (1900). — 4) BEIJERINCK, Centr. Bakt., Bd. VII, p. 561 (1901); Arch. Néerland. (II), Tome VIII, p. 190, 319 (1903).

und endlich die in der Mitte zwischen beiden stehenden Formen als „mesonitrophile“ Bakterien. Von N-fixierenden Formen beschrieb BEIJERINCK zwei große Diplokokken- oder kurzstäbchenförmige Bakterien, die er in die neue Gattung *Azotobacter* rechnet; *A. chroococcum* mit runden, meist unbeweglichen, in älteren Stadien oft braun gefärbten Zellen und der lebhaft bewegliche *A. agilis*. Beide Formen müssen nach BEIJERINCK Spuren von N-Verbindungen in ihrem Substrat enthalten, wenn sie wachsen und Luft-N fixieren sollen, während in möglichst N-frei hergestellten Nährlösungen das Wachstum bald stillsteht. Als Kohlenstoffquelle verwendete BEIJERINCK Mannit, welcher der Buttersäuregärung nur sehr schwierig anheimfällt. Nach BEIJERINCK soll WINOGRADSKY übersehen haben, daß die N-fixierenden Bakterien nicht absolut anaërob leben, sondern „mikroaërophil“ sind, d. h. eine Atmosphäre von sehr niedriger O-Partialdruck bevorzugen. In einer weiteren Mitteilung von BEIJERINCK und A. VAN DELDEN¹⁾, welche die analytischen Belege für die N-Fixierung dieser beiden Arten bringt, wird auch bestätigt, daß die „mesonitrophilen“ Arten der Gattung *Granulobacter*, wozu die Autoren auch WINOGRADSKYs *Clostridium Pasteurianum* rechnen, freien Stickstoff zu assimilieren vermögen: doch zeigen diese Formen erst in Symbiose mit *Azotobacter* ihre Befähigung in maximalem Grade, wie BEIJERINCK angibt.

Bakteriensymbiosen spielen nach BEIJERINCK überhaupt bei den N-fixierenden Arten eine große Rolle. Die genannten Forscher fanden auch Gemische von *Az. chroococcum* mit den aëroben *Aërobacter aërogenes* (*Bacillus lactis aërogenes*) und *Bacillus radiobacter* stark wirksam, und nehmen an, daß die beiden aëroben Bakterien durch die *Azotobactersymbiose* das Vermögen der Stickstoffbindung erlangen. Mag auch nicht alles hiervon noch spruchreif erscheinen, so haben doch eine Reihe weiterer Forschungen gezeigt, daß uns BEIJERINCK mit äußerst verbreiteten und wichtigen Formen von sicher N-fixierenden Mikroben bekannt gemacht hat. *Azotobacter* wurde bereits von GERLACH und VOGEL²⁾, von WINOGRADSKY (l. c. 1902) und FREUDENREICH³⁾ an verschiedenen Orten wieder gefunden. Von großem Interesse ist endlich die Untersuchung von BENECKE und KEUTNER⁴⁾, wonach sowohl *Clostridium Pasteurianum* als *Azotobacter chroococcum* im Schlick des Meeresgrundes und im Plankton der Ostsee sich nachweisen ließen; das *Clostridium* fehlte mitunter in Planktonkulturen, der *Azotobacter* wurde nie vermißt. Für eine damit vergesellschaftete dritte Form, ein sehr großes *Clostridium*, konnten BENECKE und KEUTNER bisher den Nachweis der N-Fixierung noch nicht erbringen. *Azotobacter* und *Clostridium* fehlen, wie KEUTNER fand, auch im Süßwasserplankton nicht. Wir kennen somit, da von GERLACH und VOGEL, sowie von A. KOCH⁵⁾ die Aërobie des *Azotobacter* bestätigt ist, sowohl aërobe als anaërobe N-fixierende Mikroben; WINOGRADSKY hat im Gegensatz zu BEIJERINCK die streng anaërobe Lebensweise des *Cl. Pasteurianum* neuerdings als feststehende Tatsache

1) BEIJERINCK u. A. VAN DELDEN, Centr. Bakt., Bd. IX, p. 3 (1902). — 2) GERLACH u. VOGEL, Centr. Bakt. (II), Bd. VIII, p. 669 (1902); Bd. IX, p. 817 (1902). — 3) ED. v. FREUDENREICH, Centr. Bakt. (II), Bd. X, p. 514 (1903). — 4) W. BENECKE u. J. KEUTNER, Ber. bot. Ges., Bd. XXI, p. 333 (1903); J. REINKE, ibid., p. 371; Bd. XXII, p. 95 (1904); J. KEUTNER, Wissensch. Meeresuntersuch., Abt. Kiel, N. F., Bd. VIII (1904). — 5) A. KOCH, Verhandl. Gesellsch. Naturf. Karlsbad, 1902, Bd. I, p. 182 (1903); Lafars Handb. d. techn. Mykolog., Bd. III, p. 1 (1904).

hervorgehoben. Sehr zweifelhaft ist, wie anschließend erwähnt sei, die Behauptung, daß der sogenannte „Alinitbacillus“, der eine dem *B. megatherium* ähnliche Form darstellt, Luftstickstoff fixiert, und STOKLASA und VITEK¹⁾, welche diese Behauptung aufgestellt haben, stehen hiermit isoliert da, indem die Nachprüfungen durch C. SCHULZE²⁾, B. HEINZE³⁾, TACKE⁴⁾, MALPEAUX⁵⁾ mit dem CARONschen⁶⁾ Bakteriendünger in Laboratoriums- und Feldversuchen nur negative Resultate erzielen konnten. Nach JAKOBITZ⁷⁾ soll dem *Bacillus ellenbachensis* wie *B. megatherium* wohl eine sehr geringe Fähigkeit zur Stickstoffbindung in künstlichen Kulturen zukommen, doch hält auch dieser Autor den CARONschen *Bacillus* für landwirtschaftlich bedeutungslos.

J. KÜHN⁸⁾ hat auf den uamhaften Effekt der N-fixierenden Tätigkeit der Bodenmikroben an der Hand eindrucksvoller Daten aufmerksam gemacht. Eine 20 Jahre ohne N-Düngung verbliebene Versuchsparzelle hatte jährlich einen Durchschnittsertrag von 1776 kg Körner pro Hektar geliefert, und es konnte nicht nur keine Verminderung des jährlichen Erntertrages infolge allmählichen Verbrauches des Düngerstickstoffes im Laufe der Jahre festgestellt werden, sondern eine Steigerung der Körnerproduktion von 11,6 Proz. Die jährliche Roggenernte entnahm pro Hektar dem Boden 25—30 kg Stickstoff, und diese Stickstoffmenge mußte der atmosphärischen Luft entnommen werden. Nach der Schätzung KÜHNs wurden dem Versuchsfelde jährlich 66 kg N durch die Tätigkeit der Bodenmikroben pro Hektar zugeführt. Übrigens speichert nach HENRY⁹⁾ auch das abgefallene Laub des Waldbodens ganz beträchtliche Quantitäten Stickstoff durch die Wirkung der darin lebenden Mikroben, und der genannte Autor schätzt die durch Eichenlaub und Buchenlaub jährlich pro Hektar gespeicherte Stickstoffmenge auf 13 resp. 22 kg. Die N-fixierenden Mikroben scheinen nach den von A. KOCH¹⁰⁾ angeführten Beobachtungen von BEIHEINS sich schon auf den kahlen Steinen der Weinberge reichlich anzusiedeln und so die ersten Anfänge der Vegetation auf dem unbewachsenen Gestein zu vermitteln.

Die Ernährungsbedingungen für die N-fixierenden Mikroben sind nach den übereinstimmenden Berichten von WINOGRADSKY, BEIJERINCK, GERLACH und VOGEL Darreichung einer günstig wirkenden Kohlenstoffquelle, wozu Zucker (Rohr- oder Traubenzucker) bei *Azotobakter* auch Mannit gehören, ferner Salze der Propionsäure, Buttersäure, Milchsäure, Apfelsäure, Citronensäure; die erstgenannte Säure scheint von allen Fettsäuren am besten zu wirken, steht aber dem Zucker bedeutend an Nährwert

1) STOKLASA u. VITEK, Centr. Bakt., Bd. VIII, p. 257 (1901) halten den *Bacillus Ellenbachensis* für identisch mit *Megatherium*. Dies ist aber nach KOLKOWITZ, Centr. Bakt. (II), Bd. V (1899) und S. SEWERIN, *ibid.*, Bd. IX, p. 712 (1902) bestimmt nicht zutreffend, und der *Bacillus* gehört nicht in die *Subtilis*-, sondern in die *Anthrax*gruppe. Über den *Alinitbacillus* auch BAYER, Chem. Centr., 1902, Bd. I, p. 366. — 2) C. SCHULZE, Landw. Jahrb., Bd. XXX, p. 319 (1901); W. KRÜGER u. W. SCHNEIDEWIND, *ibid.*, Bd. XXVIII, p. 579 (1899). — 3) B. HEINZE, Centr. Bakt. (II), Bd. VIII, p. 391 (1902). — 4) BR. TACKE, Chem. Centr., 1901, Bd. II, p. 555. — 5) L. MALPEAUX, Annal. agron., 1901, p. 191. Die Angaben von P. RIPPET, Just bot. Jahresber., 1900, Bd. II, p. 248 sind nicht auf genügend kritischer Basis aufgebaut, um eine Stütze für die gegenteilige Ansicht abzugeben. — 6) E. CARON, Landw. Versuchstat., Bd. XLV, p. 401 (1895). — 7) E. JAKOBITZ, Zeitschr. Hyg., Bd. XLV, p. 97 (1903). — 8) J. KÜHN, Fühlings Landw. Ztg., 1901, p. 2; KOCH, Jahresber. Gärungsorg., Bd. XII, p. 366 (1901). Hierzu aber auch die Ausführungen von Th. PFEIFFER, Stickstoffsammelnde Bakterien, Brache und Raubbau. Berlin 1904. — 9) HENRY, zit. bei KOCH, l. c., p. 195. — 10) S. Ann. 5, p. 130.

nach. Großer Stickstoffreichtum des Substrates ist dem Mikrobenwachstum nachteilig. WINOGRADSKY verwendete für seine anaeroben Reinkulturen von Clostridium eine 2-proz. Dextroselösung mit reiner Kreide im Überschusse; an Nährsalzen waren gelöst in 1 Liter ammoniakfreien Wassers: 1 g K_3PO_4 ; 0,2 g $MgSO_4$; Spuren von NaCl, $FeSO_4$, $MnSO_4$. Über die näheren Details ist in der letzten Mitteilung dieses Forschers das Nötige zu ersehen. Um Azotobakter zu erhalten, werden nach VOGELs Erfahrungen am besten 20 g frische Erde in geräumigen bedeckten Schalen mit 100 ccm einer Nährlösung, bestehend aus 1000 H_2O ; 2 Dextrose, 0,5 KH_2PO_4 , 0,5 NaCl, 0,5 $CaCO_3$, etwas $FeSO_4$ übergossen und 2—3 Tage bei 28° stehen gelassen. Man findet sodann an der Oberfläche schwimmende Bakterienmassen, welche oft sehr reichlich Azotobakter enthalten, so daß man direkt auf Glukose-Agar (100 H_2O , 2 Agar, 0,2 Dextrose, 0,2 KH_2PO_4) austreichen kann. Eventuell wird mit 1 ccm der Ausgangskultur das Verfahren in etwa 50 ccm Nährlösung wiederholt. Auf den Platten sind die Azotobakterkolonien durch die bald eintretende Bratunfärbung leicht zu erkennen. Sehr merkwürdig ist das Ergebnis der letzten Versuche von GERLACH und VOGEL¹⁾, wonach weder Kali noch Natron zum Wachstum des Azotobakter nötig sein soll; Ca und P_2O_5 jedoch ist für die Mikroben unentbehrlich. Bezüglich des Vorganges der N-Assimilation und der hierbei zuerst entstehenden Produkte ist noch nichts Sicheres bekannt. Über die Ansicht WINOGRADSKYS wurde bereits referiert. Im wesentlichen ist es ja nicht in Abrede zu stellen, daß es sich um einen Reduktionsprozeß handelt und Stickstoff: „ $N_2 \cdot (OH)_5 \cdot H_5$ “ zu Ammoniak: „ $N_2 \cdot (OH)_2 \cdot H_8$ “ reduziert wird. Doch bestehen auch andere Möglichkeiten als jene, welche WINOGRADSKY angedeutet hat, und wenn für stetige und möglichst vollständige Abfuhr der Reaktionsprodukte gesorgt wird, steht kein chemisches Bedenken der Ansicht gegenüber, daß aus N und H_2O Ammoniumnitrit gebildet wird, gemäß der Umkehrbarkeit des Prozesses $NH_4 \cdot NO_2 \rightleftharpoons N_2 + 2 H_2O$ ²⁾. Beweise für die Realisierung der einen oder der anderen Möglichkeit besitzen wir aber nicht. Unbegründet scheint mir die Annahme von BONNEMA³⁾, daß der primäre Prozeß eine durch katalytische Wirkung des Eisenoxydhydrates im Boden bedingte Oxydation des Stickstoffes zu N_2O_3 sei, und die salpetrige Säure solle erst von den Bakterien assimiliert werden.

Von einschlägigem Interesse ist auch die Möglichkeit der Ammoniakbildung aus seinen Elementen auf elektrolytischem Wege [BAUR⁴⁾] und die Synthese von Cyaniden aus CO, N und H oder Karbiden, welche wahrscheinlich in naher Zeit zur fabrikmäßigen Herstellung von N-Dünger für die Landwirtschaft auf Kosten des atmosphärischen N führen wird⁵⁾.

Das Argon der Luft ist nach den Feststellungen von SCHLOESING⁶⁾ an dem Kreislaufe der Stoffe durch die pflanzlichen Organismen in keiner Richtung beteiligt.

1) GERLACH u. J. VOGEL, Centr. Bakt. (II), Bd. X, p. 636 (1903). Vgl. ferner G. S. FRAPS, Chem. Centr., 1904, Bd. II, p. 1427. Üb. d. Einfluß der Kalkung des Bodens: H. FISCHER, Centr. Bakt. (II) Bd. XIV, p. 33 (1905). — 2) Vgl. CZAPEK, Ergebnisse d. Physiologie, 2. Jahrg., 1903, Bd. I, p. 644. Andere Eventualitäten sind erwogen bei B. HEINZE, Centr. Bakt. (II), Bd. XII, p. 364 (1904). — 3) A. BONNEMA, Chem.-Ztg., Bd. XXVII, p. 148, 825 (1903); Centr. Bakt., Bd. X, p. 598 (1903). — 4) E. BAUR, Ber. chem. Ges., Bd. XXXIV, p. 2385 (1901). — 5) Hierzu: FRANK, Zeitschr. angew. Chem., Bd. XVI, p. 536 (1903); GRUSZKIEWICZ, Zeitschr. Elektrochem., 1903; WYATT, Chem. Centr., 1895, Bd. II, p. 1016; GERLACH, Centr. Bakt. (II), Bd. XII, p. 495 (1904). — 6) TH. SCHLOESING F., Compt. rend., Tome CXXV, p. 719 (1897).

B. Assimilation von Stickstoffgas durch symbiontisch lebende Bakterien¹⁾.

Relativ sehr spät begann die uralte Erfahrung, daß manche Pflanzen, wie die Leguminosen, den Reichtum an Bodendüngerstoffen steigern (schon die antiken landwirtschaftlichen Schriftsteller berichten hiervon) in der modernen Biologie eine Rolle zu spielen. Die älteren Forscher, wie THAER, DAVY²⁾, BERZELIUS, bei denen sich übrigens der Verdacht auf Bindung von Luftstickstoff durch diese Pflanzen schon ausgesprochen findet, befassen sich nicht näher mit dieser Frage, ebensowenig SAUSURE. Erst BOUSSINGAULT³⁾ trat 1838 an diese Angelegenheit heran, und es ist von hohem historischen Interesse, und viel zu sehr vergessen worden, daß sich in den ersten Arbeiten dieses bedeutenden Mannes die viel später von HELLRIEGEL mühsam neugefundenen Differenzen zwischen der Stickstoffernährung der Leguminosen (Klee, Erbsen) und Getreide (Weizen, Hafer) vollständig richtig ausgesprochen finden. Es heißt daselbst: „Man findet 1., daß bei der Keimung weder Klee noch Weizen einen Gewinn oder Verlust an Stickstoff zeigen, der sich durch die Analyse nachweisen ließe: 2. daß während der Keimung diese Samen Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff verlieren, und daß jedes dieser Elemente in dem Verhältnisse, in welchem diese Verluste stattfinden, in seiner Menge während der einzelnen Keimungsstadien Schwankungen zeigt; 3., daß während der Kultur von Klee in einem absolut düngerfreien Boden und unter alleinigem Einflusse der Luft und des Wassers, diese Pflanzen C, H, O und eine durch die Analyse feststellbare Menge N gewinnen; 4., daß der Weizen, genau unter denselben Bedingungen gezogen an die Luft und an das Wasser C, H, O abgibt, aber die Analyse nach Beendigung der Kultur dieser Getreidepflanze weder einen Gewinn noch einen Verlust an Stickstoff konstatieren kann.“ Und weiter: „Die Versuche zeigen. 1. daß die Erbsen, welche in einen absolut unfruchtbaren Boden gesät und mit reinem Wasser begossen worden waren, sich vollständig entwickeln konnten und alle Phasen der Vegetation durchlaufen konnten, bis die Samen zur Vollreife gediehen. Der Stickstoff gehört zu denjenigen Elementen, welche dem Wasser oder der Atmosphäre entnommen und von der Pflanze assimiliert werden; 2. daß der Klee, welcher in einem fruchtbaren Boden sich entwickelte und in der Folge ohne Mitwirkung von toter organischer Substanz kultiviert wurde, ebenso Stickstoff fixiert hatte; 3. daß der Hafer, von einem gedüngten Boden weggenommen und unter die nämlichen Bedingungen gestellt, wie der Klee, der Luft wohl Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff entzog, ohne aber Stickstoff zu assimilieren, indem die Analyse im Gegenteil einen kleinen Verlust an diesem Stoffe erwies.“

1) Hierzu besonders die jüngste Monographie von L. HILTNER in Lafars Handb. d. techn. Mykolog., Bd. III, p. 24 (1904). — 2) H. DAVY, Element. Agrik.-Chem. (1814), p. 412 sagt: „Erbsen und Bohnen scheinen in allen Fällen sehr geeignet, einen Boden für Weizen zuzubereiten, und in manchen reichen Gegenden, wie in dem aufgeschwemmten Erdreiche von Parret (am Fuße der südlichen Dünen in Sussex) werden eine Reihe von Jahren hindurch abwechselnd die Felder mit ihnen bestellt. Erbsen und Bohnen enthalten eine geringe Menge einer dem Eiweißstoffe analogen Substanz; es scheint aber, daß dieser Stickstoff, welcher einen Bestandteil dieser Substanz ausmacht, von der Atmosphäre herrühre.“ — 3) BOUSSINGAULT, Compt. rend., Tome VI, p. 102 u. Tome VII, p. 889 (1838); Ann. chim. phys. (2), Tome LXVII, p. 1 u. Tome LXIX, p. 353 (1838). Auch „Die Landwirtschaft in ihr. Bezieh. z. Chem.“ Deutsch von GRAEGER, Bd. I, p. 48, 2. Aufl. (1851).

BOUSSINGAULT mißtraute jedoch mit der weiteren Vervollkommenung seiner Versuchstechnik diesen Erstlingsversuchen und ließ sie später unbeachtet, wozu auch die ungünstige Aufnahme seiner Arbeiten¹⁾ beigetragen haben mochte, welche gerade in die Zeit der LIEBIG'schen Theorien von der Ammoniakgewinnung aus der Atmosphäre fielen. Die späteren Arbeiten von VILLE²⁾, welche BOUSSINGAULT widerlegte, sprachen den Gegensatz zwischen Leguminosen und Nichtleguminosen nicht in der präzisen Art aus, in der sich BOUSSINGAULT zuerst geäußert hatte. Und als BOUSSINGAULT für Helianthus und andere Objekte durch genaue Versuche gezeigt hatte, daß sich für die Annahme einer N-Bindung durch Phanerogamen keine wissenschaftlichen Argumente beibringen lassen, wurde auch die Frage nach der Eigenart der Leguminosen bezüglich der N-Düngung nicht weiter bearbeitet; nur LAWES und GILBERT³⁾ waren es, die ihre Dezzennien hindurch währenden Kulturversuche zu Rothamsted fortsetzend, die Anreicherung des Ackerbodens an Stickstoff bei fortgesetzter Kultur von Leguminosen dauernd im Auge behalten hatten.

In das Jahr 1886 fällt der Abschluß der denkwürdigen Untersuchungen von HELLRIEGEL und WILFARTH über diese Frage, worüber HELLRIEGEL in diesem Jahre zuerst Bericht erstattete⁴⁾. Die beiden Forscher stellten aufs neue die Sonderstellung der Leguminosen bezüglich ihres Verhaltens zu Stickstoffdüngung fest, zu ihren Untersuchungen wiederum veranlaßt durch die landwirtschaftlichen Erfahrungen mit Leguminosenkulturen, welche namentlich SCHULZ-LUPITZ⁵⁾ in neuerer Zeit eingehend erörtert hatte. SCHULZ-LUPITZ hatte auch die Einteilung der Kulturgewächse in „Stickstoffzehrer“ und „Stickstoffsammler“, zu welchen letzteren er alle Leguminosen rechnete, neuerlich betont. HELLRIEGEL'S großes Verdienst ist es, 1. die Stickstoffanreicherung durch die Leguminosen endgültig außer Zweifel gestellt zu haben und die isolierte Stellung dieser Gruppe in diesem Verhalten nachdrücklich betont zu haben; 2. den Zusammenhang dieser stickstoffbindenden Tätigkeit mit der Ausbildung von Wurzelknöllchen dieser Gewächse erkannt zu haben, was vordem noch keinem Forscher gelungen war; 3. konnten HELLRIEGEL und WILFARTH zeigen, daß die Bildung von Wurzelknöllchen durch Darreichung von Bodenaufguß in knöllchenfreien Kulturen erzwungen werden kann, und der Bodenaufguß durch Erhitzen seine

1) Vgl. die Kritik von MEYEN in dessen „Jahresbericht“, 1838, p. 2. Auch MULDER, welcher früher (Journ. prakt. Chem., Bd. XXXII, p. 344 [1844] N-Fixierung durch die Pflanzen angenommen hatte, zog später seine Meinung zurück. —

2) VILLE, Compt. rend., Tome XXXIV, p. 104; Tome XXXVI, p. 469. 650; Tome XXXVIII, p. 705, 723; Tome XLI, p. 757 (Bericht der Kommission der Akademie zu Paris); Ann. chim. phys. (3), Tome XLIX, p. 197 (1857) — 3) J. B. LAWES u. GILBERT, Journ. chem. soc., Tome XLVII, p. 389 (1886). — 4) HELLRIEGEL, Tageblatt Naturforsch.-Vers. Berlin, 1886, p. 290; Chem. Centr., 1886, p. 871; WILFARTH, Tageblatt Naturforsch.-Vers. Wiesbaden, 1887, p. 362; H. HELLRIEGEL u. H. WILFARTH, Zeitschr. Verein f. Rübenzuckerindustrie, November 1888, Beilageheft (234 pp.); Ber. bot. Ges., Bd. VII, 1889, p. 138; WILFARTH, Verhandl. Ges. Naturforsch. Bremen, 1890, Bd. II, p. 549; HELLRIEGEL, Forsch. Agrik.-Phys., Bd. X, p. 63 (1887). — 5) SCHULZ-LUPITZ, Landw. Jahrb., 1881, II. 5—6. Die Kalidüngung auf leichtem Boden (1888); Just bot. Jahresber., 1883, Bd. I, p. 51. Auch MAERCKER, ebenda, p. 48. Aus früherer Zeit: J. H. GILBERT, Just bot. Jahresber., 1877, p. 681; E. GATELLIER, Biedermanns Centr. Agrik.-Chem., 1879, p. 305 und besonders auch W. O. ATWATER, Amer. chem. journ., Vol. VI, p. 365 (1886); Landw. Jahrb., 1885, p. 621; Ber. chem. Ges., Bd. XVIII, p. 286. Zur N-Versorgung der Leguminosen, ferner: J. LUTOSLAWSKI, Centrabl. Agrik.-Chem., Bd. XXVIII, p. 688 (1899).

Wirksamkeit verliert; somit eine Infektion durch Mikroben höchst wahrscheinlich ist. Bis zur Auffindung der Mikroben selbst war es nur ein relativ kleiner Schritt weiter; die Stickstoffaufnahme der Leguminosen aus der Luft, sowie der Weg dieser Aufnahme war durch HELLRIEGEL klar gezeigt worden.

Nach HELLRIEGEL, dessen Ergebnisse alsbald durch LAWES und GILBERT¹⁾ bestätigt wurden, ist das Wachstum und der Stickstoffgewinn der Gramineen streng abhängig von dem Nitratgehalte des Bodens²⁾. Bodenaufgubdarreichung vermag dieses Verhältnis in keiner Weise zu ändern. Die Leguminosen sind im natürlichen Boden von einer steigenden Nitratsdarreichung völlig in ihrem Gedeihen unabhängig. In sterilisiertem Boden aber stellt sich ein ähnliches Verhältnis auf Nitratsdüngung hin ein, wie beim Getreide; fügt man Bodenaufgub hinzu, so wird alsbald das Verhältnis hergestellt, wie es bei Kultur in normalem Boden herrscht. Die von HELLRIEGEL erschlossene Stickstoffaufnahme der Leguminosen aus der Luft wurde bald darauf auch durch exakte analytische Untersuchungen ergänzt. SCHLOESING und LAURENT³⁾ erzogen Leguminosen in sterilisiertem Sand in sterilen Glaszylindern, welche mit einer genau gemessenen Menge Sauerstoff (20—25 Proz.), Kohlensäure (6—9 Proz.) und Stickstoff (65—70 Proz.) gefüllt wurden und begossen in einer Versuchsreihe mit sterilem Wasser allein, in einer anderen mit sterilem Wasser in dem Wurzelknöllchen verrieben waren. Nach 3 Monaten wurden die Zylinder evakuiert und der Luftstickstoff bestimmt; die beiden Forscher fanden nur in der zweiten Versuchsreihe ein Minus an Luftstickstoff nach Ablauf des Versuches, und zwar in zwei Experimenten folgende Werte (Erbsenkulturen).

Zu Beginn des Versuches eingeführt.	2681,2 cem	2483,3 cem	Stickstoff
Nach Beendigung des Versuches wiedergefunden:	2652,1 "	2457,4 "	" "
Somit ein Verlust von:	29,1 "	25,9 "	" "
oder:	36,5 mg	32,5 mg	" "

Diese Pflanzen hatten auch alle Knöllchen gebildet. Die mit sterilem reinen Wasser begossenen Exemplare der ersten Reihe hingegen, hatten keine Knöllchen und als N-Gewinn ergaben sich nur 0,6 mg. Diese Differenzen ließen sich im weiteren nur an Leguminosen, nicht aber bei anderen Phanerogamen feststellen, und ein N-Gewinn der letzteren auf Kosten des atmosphärischen Stickstoffgases war nie zu konstatieren. Bei dem obigen Versuche an Erbsen ergab sich schließlich folgende Stickstoffbilanz:

	I	II	III (nicht infiziert)
N in Boden und Saatgut	32,6 mg	32,5 mg	32,5 mg
N in der Erde	73,2 "	66,6 "	33,1 "
N-Gewinn der Pflanzen	40,6 "	34,1 "	0,6 "

1) LAWES u. GILBERT, Proc. Roy. Soc. London, Vol. XLVII, p. 85 (1890). Auch PROVE, Zeitschr. landw. Ver. Bayern, 1892, p. 85; 1893, p. 59 u. 101. — 2) Vgl. hierzu die schönen photographischen Abbildungen von PAUL WAGNER: Düngungsversuche mit Chilisalpeter (Darmstadt). — 3) TH. SCHLOESING u. E. LAURENT, Compt. rend., Tome CXI, p. 756 (1890); Tome CXIII, p. 776 (1891); Tome CXV, p. 881, 1017 (1892). Annal. Inst. Pasteur, Tome VI, p. 65 (1892), ibid., p. 824.

Als diese grundlegenden Tatsachen bekannt waren, konzentrierte sich das Interesse auf die bereits von MALPIGHI¹⁾ abgebildeten, in der älteren Literatur bald als Gallenbildungen, pathologische Erscheinungen, bald als Speicherorgane bezeichneten Wurzelknöllchen der Leguminoosen²⁾. Für die erste Ansicht schien die Gegenwart pilzlicher Organismen darin zu sprechen (GASPARRINI und später WORONIN waren wohl die ersten, welche die in den zentralen Parenchymzellen in außerordentlich großer Masse vorfindlichen stäbchenförmigen Körperchen für Bakterien ansahen); für die andere Ansicht konnte man den durch die Analysen von TROSCHE³⁾ festgestellten hohen Gehalt an Fett und Eiweiß verwerthen.

TROSCHE fand für die Lupinenwurzelknöllchen 86,95 Proz. Wassergehalt, für die Wurzeln 76,81 Proz. Seine Analyse ergab:

in 100 Teilen Trocken- substanz	Knöllchen	Wurzeln	in 100 Teilen Reinasche	Knöllchen	Wurzeln
Reinasche	7,51	4,07	Kali	16,90	12,80
Rohfett	5,33	1,31	Natron	25,87	24,11
Rohfaser	9,43	52,95	Kalk	10,03	11,23
Gesamt-N	7,25	1,13	Magnesia	10,82	11,61
„Rohprotein“	45,31	7,16	Eisenoxyd	1,82	0,34
Eiweiß	31,59	5,02	Manganoxyd	0,69	0,68
N-freie Extraktstoffe	32,42	34,61	Phosphorsäure	16,19	8,84
			Schwefelsäure	11,74	24,27
			Kieselsäure	3,11	3,28
			Chlor	4,45	3,48

Die Annahme, daß es sich bei den Knöllchen um eine Symbiose mit eingedrungenen Organismen handelt, fand ich zuerst von SCHINDLER⁴⁾ ausgesprochen, und es hat LUNDSTRÖM⁵⁾ sodann die Wurzelknöllchen als „Mykodomatien“ bezeichnet; der letztgenannte Forscher verteidigte auch die Ansicht, daß die von WORONIN als Bakterien erkannten Inhaltskörperchen pilzlicher Natur seien, gegen die von BRUNCHORST⁶⁾ und TSCHIRCH⁷⁾

1) MALPIGHI, Opera omni., Londini 1686, Tom. I. De seminum vegetatione, p. 4, 7. De gallis, p. 33; Abbildungen (Faba), Tab. II, IV. — 2) Vgl. CANDOLLE, Prodromus, Tome II, p. 312 (1825); TREVIRANUS, Bot. Ztg., 1853, p. 393; CLOS, Ann. sc. nat. (3), Bd. XII, p. 18 (1849); Bd. XVIII, p. 354 (1852); GASPARRINI, Osservazioni sulla strutt. dei tuberc. di al. piante Legum.; LACHMANN, Zeitschr. Lehranstalt Poppelsdorf, 1856, p. 37; WORONIN, Mém. Acad. sc. Pétersbourg, Tome X (1866), No. 6; Ann. sc. nat. (5), Tome VII, p. 84; ERIKSSON, Studier öfver Legum. rotknölar Lund, 1874; CORNU, Compt. rend., Tome LXXXI, p. 955 (1875); Just Jahresber., 1876, Bd. I, p. 162; TH. DYER, Just Jahresber., 1876, Bd. II, p. 1273; WARMING (für Elaeagnus), ibid., 1876, Bd. I, p. 439; L. KNY, Sitz.-Ber. bot. Ver. Brandenburg, 1878, p. 55; Bot. Zeitg., 1879, p. 537; A. B. FRANK, Bot. Zeitg., 1879, p. 377; PRILLIEUX, Bull. soc. bot., 1879 (2), Tome I, p. 98. — 3) TROSCHE, Just bot. Jahresber., 1884, Bd. I, p. 61. Vgl. auch BRÉAL, Compt. rend., Tome CVII, p. 397 (1888); auch VRIES, Landw. Jahrb., 1877, p. 233, sah die Knöllchen als normale Bildungen an. — 4) FR. SCHINDLER, Bot. Centr., Bd. XVIII, p. 84 (1884). — 5) A. N. LUNDSTRÖM, Bot. Centr., Bd. XXVIII, p. 283 (1886); Bd. XXXII, p. 159, 185 (1888). Vgl. auch M. WARD, Phil. Trans. Roy. Soc., Vol. CLXXVIII, p. 173 (1886). — 6) J. BRUNCHORST, Ber. bot. Ges., Bd. III, p. 241 (1885). Untersuch. bot. Inst. Tübingen, Bd. II, p. 151 (1886); Bot. Centr., Bd. XXIV, p. 222 (1885). — 7) A. TSCHIRCH, Ber. bot. Ges., Bd. V, p. 58 (1887). Auch MATTEIROLLO u. BUSCAGLIONI, Malpighia, Bd. I, p. 536, 464 (1887). Für Alnus und Elaeagnus, FRANK, Ber. bot. Ges., Bd. V, p. 50 (1887). Der von FRANK, Ber. bot. Ges., Bd. X, p. 170 (1892) behauptete „Dimorphismus“ der Wurzelknöllchen existiert nicht, wie MÖLLER, ibid., p. 568 gezeigt hat, sondern betrifft nur Altersdifferenzen.

geäußerte Meinung, daß die „Bakteroiden“, wie BRUNCHORST jene Inhaltskörperchen nannte, normale Gebilde des Zellplasmas darstellen.

Wurzelknöllchen und ähnliche Gebilde wurden im Laufe der Zeit außerhalb der Familie der Leguminosen, wo sie allgemein verbreitet als Ordnungsscharakter vorkommen, noch vielfach gefunden: bei den Elaeagnaceen durch WARMING¹⁾, bei den Alnusarten [WORONIN¹⁾ MÖLLER²⁾], Cycadeen und Coniferen: Podocarpus und Cryptomeria [VAN TIEGHEM³⁾, BALDINI⁴⁾], Rhinantaceen: Melampyrum, Rhinanthus [KOCH, SPERLICH⁵⁾], Datisca cannabina [TROTTER⁶⁾], Isopyrum biternatum [MAC DOUGAL⁷⁾], Myricaarten [BRUNCHORST⁸⁾], Ceanothus⁹⁾]. Es wurde schon oben hervorgehoben, daß die Grenze dieser Knöllchenbildungen gegen die sog. Mykorrhizen keine scharfe ist, und soweit man weiß, kommen als Bakterienknöllchen außer denjenigen der Leguminosen noch diejenigen von Alnus, Elaeagnus und Podocarpus in Betracht. Daß gerade die letztgenannten Pflanzengattungen höchstwahrscheinlich ebenfalls „Stickstoffsammler“ sind, soll weiter unten begründet werden. Zunächst seien die Verhältnisse der Leguminosenknöllchen näher erörtert.

BEIJERINCK¹⁰⁾ erwarb sich das Verdienst, 1888 endgültig gezeigt zu haben, daß die „Bakteroiden“ von BRUNCHORST tatsächlich Bakterien sind, welche wohl abnorme Gestaltungsverhältnisse zeigen, sich jedoch aus Knöllchen auf Gelatinenährboden überimpfen lassen und daselbst fortwachsen. Der Bacillus radicolus, wie die Knöllchenbakterien nach BEIJERINCK'S Vorschlag fortan genannt werden, ließ sich aus allen Leguminosen in sehr ähnlichen Formen isolieren, von denen BEIJERINCK zwei Gruppen unterschied. Derselbe Mikrobe ist nach BEIJERINCK weit verbreitet in Wasser und im Boden. Die gleichen Bakterien sollen nach BEIJERINCK auch von den Knöllchen der Rhinantaceen zu erhalten sein. Der Nährboden für die Kulturen bestand aus Erbsen- oder Fabastengeldekot-Gelatine. Bald darauf wurden diese Ergebnisse durch PRAZMOWSKI¹¹⁾ voll bestätigt. Da es auch dem letztgenannten Forscher gelang, durch Impfen aus Kulturen, die viele Generationen hindurch auf künstlichem Substrat gezogen waren, erfolgreich Leguminosen in sterilem Boden zu infizieren und dieselben zur Knöllchenbildung zu bringen, darf man in diesen Versuchen den Abschluß der von HELLRIEGEL angebahnten Auffassungen über den Weg der Stickstoffaufnahme der Leguminosen erblicken.

Diesen Resultaten gegenüber vertrat FRANK¹²⁾ die Ansicht, daß die „Bakteroiden“ nicht einfach als Bakterien aufzufassen seien, sondern als plasmatische Bildungen, welche durch eingedrungene Mikroben verursacht wären und ein Gemisch von Pilz- und Phanerogamenplasma

1) S. Ann. 2, p. 136. — 2) H. MÖLLER, Ber. bot. Ges., Bd. III, p. 102 (1885); WORONIN, *ibid.*, p. 177; MÖLLER, *ibid.*, Bd. VIII, p. 217 (1890). — 3) VAN TIEGHEM u. DOULIOT, Bull. soc. bot., Tome XXXV, p. 105 (1888). — 4) A. T. BALDINI, Malpighia, Bd. I, p. 474 (1887). — 5) L. KOCH, Ber. bot. Ges., Bd. V, p. 350 (1887); A. SPERLICH, Beihefte bot. Centr., Bd. XI, p. 437 (1902). — 6) A. TROTTER, Bot. Centr., Bd. XC, p. 196 (1902). — 7) N. T. MAC DOUGAL, Minnesota Bot. Stud., 1894, p. 39. — 8) J. BRUNCHORST, Bot. Centr., 1888, Bd. XXXIII, No. 7, p. 209; MÖLLER, Ber. bot. Ges., Bd. VIII, p. 217 (1890). — 9) SARAUW, Beihefte bot. Centr., Bd. VI, p. 24 (1896); ATKINSON, *zit. daselbst.* — 10) M. BEIJERINCK, Bot. Ztg., 1888, p. 725. — 11) A. PRAZMOWSKI, Berichte Akad. Krakau, Juni 1889; Bot. Centr., Bd. XXXIX, p. 356 (1889). In einer früheren Mitteilung (Bot. Centr., Bd. XXXVI, p. 215 [1888]) äußerte sich PRAZMOWSKI noch nicht so bestimmt. — 12) A. B. FRANK, Ber. bot. Ges., Bd. VII, p. 332 (1889); auch Bd. VI, Gen.-Vers.-Heft, p. 87 (1888); Landw. Jahrb., Bd. XIX, p. 523 (1890).

(„Mykoplasma“¹⁾ bilden. Auch ist nach FRANK die Infektion keine lokale, sondern die ganze Pflanze ist von dem „Rhizobium leguminosarum“, wie FRANK den infizierenden Organismus nannte, durchwuchert. Übrigens hat FRANK die N-Assimilation als durchaus unabhängig von der Invasion des Knöllchenmikroben betrachtet. Man darf heute diese Anschauungen als widerlegt betrachten.

PRAZMOWSKI¹⁾ hat in einer weiteren Mitteilung einwandfrei den Gang der Infektion aus den Radicicola-Kulturen auf Wurzeln in N-freiem sterilen Sande verfolgt und die Knöllchenbildung beobachtet: BEIJERINCK²⁾ wies nach, daß *Bact. radicola* nur in den Knöllchen der infizierten Pflanze vorkommt, ein Befund, der noch später durch genaue Untersuchungen von ZINSSER³⁾ verifiziert worden ist. Die schönen Versuche von NOBBE und seinen Mitarbeitern⁴⁾ haben bewiesen, wie streng lokalisiert die Knöllchenbildung an dem Wurzelsystem steriler Pflanzen in der Nähe der Impfstelle im Sande erfolgt. Andererseits hat es sich durchaus bestätigen lassen, daß, wie schon HELLRIEGEL gezeigt hat, die Stickstofffixierung strikt an die Knöllchenbildung gebunden ist, so daß von einer Unabhängigkeit dieser Befähigung von der Gegenwart des *Bact. radicola* in den Knöllchen nicht gesprochen werden kann. Daß die Stickstoffassimilation wirklich nur in den Knöllchen stattfindet, und nicht in den Blättern, wie es FRANK und auch STOKLASA⁵⁾ behauptet hatten, geht wohl mit großer Bestimmtheit aus den schönen Versuchen von NOBBE und HILTNER⁶⁾ hervor, welche zeigten, daß bei kräftig N-fixierenden knöllchentragenden Pflanzen die Tätigkeit sofort erlischt, sobald man sie unter Wasser taucht, indem das Wasser die Knöllchenausbildung schwer beeinträchtigt. Bei der letzterwähnten Wirkung spielt übrigens Luftmangel keine Rolle.

In der Folge waren die Fragen zu beantworten, wie das *Bact. radicola* in künstlichen Kulturen ernährt wird, ob es für sich allein N fixieren kann, oder ob die phanerogame Wirtspflanze hierbei irgend eine aktive Rolle spielt; ferner wie in der Natur die Infektion der Keimlinge erfolgt, ob alle Leguminosen dieselbe Bakterienart als Symbionten besitzen, endlich ob es praktischen Erfolg haben kann, künstliche Impfung des Bodens und der Samen mit *B. radicola* zu vollziehen und so die Fähigkeit der N-Fixierung durch Leguminosenkulturen zu steigern.

In den künstlichen Kulturen stellt das *Bact. radicola* normal geformte Kurzstäbchen dar. Wie STUTZER⁷⁾ und HILTNER⁸⁾ fanden, sind die kurzen stumpfen Auszweigungen, welche die Bakterien in den Knöllchenzellen so häufig zeigen, auch in Kulturen hervorzurufen, wenn

1) A. PRAZMOWSKI, Landw. Versuchst., Bd. XXXVII, p. 161 (1890); Bd. XXXVIII, p. 1 (1890). Vgl. auch J. LEVY, Dissert. Halle, 1889; E. BRÉAL, Compt. rend., Tome CIX, p. 670 (1889). — 2) BEIJERINCK, Bot. Ztg., 1890, p. 837. Auch NAUDIN, Compt. rend., Tome CXXIII, p. 666 (1896) gab Vorhandensein der Bakterien in den Samen an. — 3) O. ZINSSER, Jahrb. wiss. Bot., Bd. XXX, p. 423 (1897). Auch NIKOLAI, Just bot. Jahresber., 1900, Bd. I, p. 49. — 4) NOBBE, SCHMID, HILTNER u. HOTTER, Landw. Versuchst., Bd. XLI, p. 137 (1892). Über Parallelismus von N-Fixierung und Knöllchenbildung auch DÉRÉRAIN u. DEMOËSSY, Compt. rend., Tome CXXX, p. 26, 465 (1900). — 5) STOKLASA, Landw. Jahrb., Bd. XXIV, p. 827 (1896). — 6) NOBBE u. HILTNER, Landw. Versuchst., Bd. LII, p. 455 (1899); auch J. GOLDING, Centr. Bakt. (II), Bd. XI, p. 1 (1903). — 7) A. STUTZER, Mitt. landwirtsch. Inst. Breslau, Heft 3 (1900). — 8) L. HILTNER, Centr. Bakt., Bd. VI, p. 273 (1900) (II. Abt.). Damit ist allerdings nicht gesagt, daß es andere Ursachen der „Bakteriendenbildung“ nicht gibt. Vgl. auch P. NEUMANN Landw. Versuchst., 1901, p. 187; A. STUTZER, Centr. Bakt. (II), Bd. VII, p. 897 (1901).

man dem Substrat saures Kaliumphosphat zufügt. Nach BEIJERINCK¹⁾ braucht der Knöllchenkrankheit eine getrennte C- und N-Quelle; am besten wirkt einerseits Trauben- oder Rohrzucker, andererseits Asparagin. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, KNO_3 oder NaNO_3 . LAURENT²⁾ konnte das Bakterium auf N-freier Nährlösung von 0.1 Proz. KH_2PO_4 , 0.01 MgSO_4 , 5—10 Proz. Rohrzucker, Maltose, Laktose, Dextrin, Mannit oder Glycerin forbringen. Überzeugende Belege einer intensiven Bindung von Luftstickstoff konnten jedoch diese Forscher für ihre *Radicicola*-Kulturen noch nicht erbringen. MAZÉ³⁾ gab an, man könne bessere Erfolge erzielen, wenn man den Bakterienkulturen nicht nur Kohlenhydrate darreicht, sondern auch ähnliche N-Quellen, wie sie in den Knöllchen geboten sind.

MAZÉ's Nährlösung bestand in Bohnenaufguss + 2 Proz. Rohrzucker, 1 Proz. NaCl, Spuren von NaHCO_3 und Agar als Erstarrungsmittel. Zwei Kolben mit je 50 cem Nährlösung mit *Radicicola* geimpft, lieferten nach 16-tägiger Kultur 45,8 mg Gesamt-N gegen 22,4 mg zu Beginn des Versuches, hatten demnach den N-Gehalt mehr als verdoppelt. Es bedarf jedoch dieser Punkt noch weiterer eingehender Untersuchungen. TOLOMEI⁴⁾ fand, daß Argon durch die Wurzelknöllchen nicht fixiert wird. NEUMANN⁵⁾ versuchte festzustellen, ob nicht die im Erdboden in der nächsten Nähe der Knöllchen unter natürlichen Bedingungen lebenden Bakterien eine höhere Befähigung zur N-Fixierung hätten; eine Befähigung zur Stickstoffassimilation wurde allerdings konstatiert; jedoch war dieselbe abhängig von der Menge der zur Verfügung stehenden organischen Stoffe.

Die Abhängigkeit der Stickstofffixierung von der Ernährung läßt sich weiter durch die Beeinflussung der Bakterienknöllchen tragenden Pflanze selbst durch verschiedene Stoffe untersuchen. Von hohem Interesse ist die Frage, wie sich die Knöllchenbildung und N-Fixierung zur Stickstoffdüngung verhält. Daß bei Darreichung von Natriumsalpetzer die Knöllchenbildung verringert wird, ist in neuerer Zeit mehrfach beobachtet worden, so durch MALPEAUX⁶⁾, LAURENT⁷⁾, NOBBE⁸⁾. LAURENT konstatierte, daß es sich um vorübergehende Wirkungen handelt, da die Wurzeln, in anderen Boden übertragen, wieder normale Knöllchen erzeugen, und auch die Bakterien werden durch die Darreichung des NaNO_3 oder $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ nicht geschädigt. NOBBE verdanken wir den Nachweis, daß bei der künstlichen Impfung mit *Radicicola*-kulturen der Erfolg in salpetergedüngtem Substrate herabgesetzt wird. MARCHAL⁹⁾ endlich zeigte, daß man auch in Wasserkulturen durch Darreichung geringer Mengen von Nitraten oder Ammonsalzen die Knöllchenbildung hemmen kann. Es scheint demnach ähnlich wie bei *Clostridium Pasteurianum* die N-Fixierung der Mikroben nur unterhalb einer bestimmten, sehr kleinen Konzentration von Stickstoffverbindungen in der Nahrung ausgiebig stattzufinden. Unaufgeklärt ist es, warum auch die Knöllchenbildung hierbei unterbleibt, trotzdem die Bakterien nach LAURENT nicht

1) BEIJERINCK, Kochs Jahresber., 1892, p. 205; Bot. Centr., Bd. LII, p. 137 (1892). — 2) E. LAURENT, Compt. rend., Tome CXI, p. 754 (1890); Ann. Inst. Pasteur, Tome IV, p. 722 (1890), Tome V, p. 105 (1891). — 3) MAZÉ, Ann. Inst. Pasteur, Tome XI, p. 44 (1897). — 4) G. TOLOMEI, Giornale di Farmac., Vol. XLVI, p. 145 (1897); Chem. Centr., 1897, Bd. I, p. 1030. — 5) P. NEUMANN, Landw. Versuchst., Bd. LVI, p. 203 (1902). — 6) L. MALPEAUX, Annal. agron., 1901, Tome XXVII, p. 65. — 7) E. LAURENT, Compt. rend., Tome CXXXIII, p. 1241 (1901). — 8) NOBBE u. L. RICHTER, Landw. Versuchst., Bd. LVI, p. 441 (1902), Bd. LIX, p. 167 (1904). — 9) E. MARCHAL, Compt. rend., Tome CXXXIII, p. 1032 (1901).

im Wachstum durch Aufhören der energischen Stickstofffixierung behindert werden.

Nach GOLDING ¹⁾ soll Darreichung von Zucker, aber nicht in allzu-großen Quantitäten das Gedeihen der knöllchentragenden Pflanzen sehr vorteilhaft beeinflussen; man würde vielleicht eine ähnlich günstige Wirkung des Zuckers auf die Knöllchenmikroben anzunehmen haben, wie sie WINOGRADSKY für sein *Clostridium* fand. In einer Reihe von Arbeiten ist weiter der Einfluß von Mineralsalzen auf die Knöllchenbildung, Stickstofffixierung und den Ernteertrag von Leguminosen studiert worden. Nach den Untersuchungen von WOHLTMANN ²⁾ ist anzunehmen, daß reichliche Zufuhr von Kali, Phosphorsäure und Kalk sehr namhaft die Tätigkeit der Leguminosen unterstützt und reichliche Knöllchenbildung herbeiführt. Auch die von LAURENT angeführten Versuche sind geeignet, diese Meinung zu stützen. Mit dem Einflusse der Kalkdarreichung auf den Ertrag und die Knöllchenbildung der Leguminosen hatten sich schon früher die Untersuchungen von HEINRICH ³⁾, RODEJCZFR ⁴⁾, TACKE ⁵⁾, B. SCHULZE ⁶⁾ beschäftigt. Von physikalischen Faktoren spielen für die Bildung und Funktion der Wurzelknöllchen hinreichende Durchfeuchtung des Bodens, worüber GAIN ⁷⁾ Untersuchungen angestellt hat, sowie hinreichende Durchlüftung des Bodens eine wichtige Rolle [W. MEYER ⁸⁾]. Der Knöllchenmikrobe ist, wie MAZÉ ⁹⁾ fand, ein ausgeprägt aërober Organismus, und auch an den Knöllchen selbst findet man anatomische Verhältnisse, die sich als Durchlüftungseinrichtungen deuten lassen ¹⁰⁾.

Vielgestaltige und noch nicht aufgeklärte Probleme treten uns entgegen, wenn wir die Frage aufwerfen, wie die Infektion durch das *Bact. radicola* unter natürlichen Verhältnissen im Boden erfolgt, und wie wir das Zusammenarbeiten der Bakterien mit der knöllchentragenden Pflanze aufzufassen haben.

Schon die ausgedehnten Erfahrungen NOBBES ¹¹⁾ zeigten, daß man Knöllchenbildung an beliebigen Leguminosen durch Impfung mit Boden erfolgreich erzielen kann; Mißerfolge hatte NOBBE nur bei *Gleditschia*. In der freien Natur ist offenbar allen Leguminosen auf jedem Boden Gelegenheit geboten, zu ihren Knöllchenbakterien zu gelangen, da man unter allen Verhältnissen die Bildung von Knöllchen feststellen kann. Diese Erfahrung bewog FRANK, anzunehmen, daß es sich um die Infektion mit einer einzigen, ubiquitär vorkommenden Mikrobenform handle. Doch hatte BELJERINCK auf Grund mißlungener Infektionsversuche von *Faba* mit Bakterien aus *Ornithopus*knöllchen bereits damals angenommen, daß die Knöllchenmikroben nicht alle miteinander identisch sein können. NOBBE und HILTNER ¹²⁾ zeigten bald darauf auf Grund exakter Versuche (Impfung von sterilen Pflanzen mit Reinkulturen von *Radicicola*), daß

1) J. GOLDING, Centr. Bakt., Bd. IX, p. 251 (1902). — 2) WOHLTMANN, Journ. Landwirtsch., Bd. L, Heft 4 (1902). — 3) HEINRICH, Deutsche landw. Presse, 1896, p. 809; ferner BILLWILLER, Dissert. Bern, 1895. — 4) C. v. RODEJCZFR, Bot. Centr., Bd. LXVI, p. 42 (1896). Auch SALFELD, Die Bodenimpfung etc., 1896, bezüglich der Wirkung von K u. P₂O₅. — 5) BR. TACKE, Chem. Centr. 1896, Bd. II, p. 252. — 6) B. SCHULZE, Landwirtsch. Presse, Bd. XXIX, p. 822 (1902). Ferner DÉHÉRAIN u. DEMOUSSY, Compt. rend., Tome CXXXIII, p. 1174 (1901); HOPKINS, Journ. Amer. chem. soc., Vol. XXIV, p. 1155 (1903). — 7) E. GAIN, Compt. rend., Tome CXVI, p. 1394 (1893). — 8) W. MEYER, Kochs Jahresber., 1897, p. 215. — 9) MAZÉ, Ann. Inst. Pasteur, Tome XII, p. 1 u. 128 (1898); FERRY, Revue mycol., 1902, p. 88. — 10) Vgl. hierzu FRANK, Bericht. bot. Ges., Bd. X, p. 271 (1892). — 11) NOBBE, Verhandl. Ges. Naturf. Bremen, 1890, Bd. II, p. 551. — 12) NOBBE, HILTNER, SCHMID u. HOTTER, Landw. Versuchst., Bd. XXXIX, p. 327 (1891).

solche Unterschiede in der Tat vorhanden sind, und es nur möglich ist, nahe verwandte Papilionaceenformen wechselseitig erfolgreich mit ihren Knöllchenbakterien zu infizieren; so gelang es z. B. nicht, Robinia-wurzeln mit Erbsenbakterien zur Knöllchenbildung zu bringen. KIRCHNER¹⁾ erbrachte den in anderer Hinsicht interessanten Nachweis, daß *Glycine* (*Soja*) *hispida* in manchem europäischen Gartenboden keine Knöllchen erzeugt, durch Impfung mit japanischem Boden aber zur Knöllchenbildung gebracht werden kann. Trotzdem NOBBE und seine Mitarbeiter²⁾ auch später fanden, daß die verschiedenen Leguminosen stets durch ihre eigenen Bakterien am wirksamsten gefördert werden, und Bakterien einer Art nur bei Pflanzen derselben und nächststehenden Tribus Knöllchen erzeugen (Erbsenbakterien nur bei den Viciaceen und Phaseoleen, nicht aber bei Hedysareae, Genisteae, Trifolieae und Galegeae), meinte NOBBE nur Rassenunterschiede, nicht Artunterschiede der Knöllchenbakterien annehmen zu sollen, zumal es später gelang, die anfänglich bei Kreuzungsinfektionen (Bohne, Erbse) vorhandene geringe Virulenz durch wiederholte Kreuzinfektion zu steigern und so eine Anpassungsfähigkeit der Bakterien wahrscheinlich zu machen³⁾. Demgegenüber fallen wohl die entgegengesetzt lautenden Angaben von GONNERMANN⁴⁾ über die Inkonzanz der infizierenden Bakterienarten wenig ins Gewicht, da wahrscheinlich schwerwiegende methodische Fehler in diesen Versuchen unterlaufen sind. Auch die Ansichten von A. SCHNEIDER⁵⁾ über eine große Artenzahl der Knöllchenbakterien konnten nicht bestätigt werden. HILTNER⁶⁾ hat ferner im Anschlusse an interessante Untersuchungen über die eigentümlichen Veränderungen, welche die Wurzelhaare steriler Keimpflanzen durch Behandlung mit CHAMBERLAND-Filtraten aus *Radicicola*kulturen ihrer eigenen und fremder Bakterien erleiden, neuerdings die Ansicht zu stützen gesucht, daß Rassenunterschiede wohl bestehen, jedoch durch Anpassung verwischt werden können.

Der Lehre von der Arteinheit der Knöllchenmikroben aller Leguminosen hat schließlich BUHLERT⁷⁾ durch Wiederholung und Vervollkommnung der Versuche von NOBBE zu stützen versucht. Vor kurzem wurde jedoch die trotz der unleugbar vorhandenen Differenzen in Größe und Form der Knöllchenbakterien bisher allgemein angenommene Lehre von der Arteinheit der Knöllchenmikroben durch die wichtigen Untersuchungen von HILTNER und STÖRMER⁸⁾ wieder ernstlich in Frage gestellt. So wie BEIJERINCK und MAZE schon früher auf weniger weitgehendere Erfahrungen fußend zwei Gruppen von Knöllchenmikroben hatten unterscheiden wollen, meint nun auch HILTNER mindestens zwei Gruppen mit dem Range von Arten unterscheiden zu können, und zwar:

1. *Bact. (Rhizobium) radicola* auf *Pisum*, *Vicia*, *Lathyrus*, *Phaseolus*, *Trifolium*, *Medicago*, *Anthyllis*, *Onobrychis*, *Robinia* Anpassungs-

1) O. KIRCHNER, Cohns Beiträge z. Biol., Bd. VII, p. 213 (1895). Vgl. auch BRÜMMER, Biedermanns Centr., Bd. XXIII, p. 473 (1894). — 2) NOBBE, HILTNER u. SCHMID, Landw. Versuchst., Bd. XLV, p. 1 (1894); Bd. XLVII, p. 257 (1896). — 3) NOBBE u. HILTNER, Centr. Bakt. (II), Bd. VI, p. 449 (1900). — 4) M. GONNERMANN, Landw. Jahrb., Bd. XXIII, p. 649 (1894). — 5) A. SCHNEIDER, Ber. bot. Ges., Bd. XII, p. 11 (1894); Bull. Torrey Bot. Club, 1892, Tome XIX, No. 7. — 6) L. HILTNER, Arbeiten biolog. Abt. d. kais. Gesundheitsamtes, Bd. I, p. 177 (1900). — 7) H. BUHLERT, Centr. Bakt. (II), Bd. IX, p. 148 (1902) und *ibid.*, p. 892. Ebenso REMY, Verhandl. Naturforsch.-Vers. Karlsbad, 1902, Bd. I, p. 204. — 8) HILTNER u. STÖRMER, Neue Untersuch. über die Wurzelknöllchen, 1903. Über Einwände hiergegen vgl. HEINZE, Centr. Bakt. (II), Bd. X, p. 668 (1903).

formen bildend; wächst sehr gut auf gewissen Gelatinenährböden, bildet leicht Verbreiterungen und Aussprossungen.

II. Bact. (Rhizobium) Beijerinckii auf Lupinus, Ornithopus, Soja, vielleicht auch Genista und Sarothamnus; bleibt stets stäbchenförmig, Aussprossungen meist nur an einem Pole entstehend; wächst auf Nährgelatine nur wenig.

Es werden wohl noch weitere eingehende Untersuchungen zeigen müssen, inwieweit diese Unterscheidung sich erweitern und bestätigen läßt.

Über den Gang der Infektion der Keimpflanzen durch die im Boden jedenfalls weit verbreiteten Radicolabakterien haben wir durch HILTNER¹⁾ besonders weitgehende Aufschlüsse erhalten, welche auch in einer Arbeit von PEIRCE²⁾ Bestätigung und Ergänzung gefunden haben, so daß die älteren Ansichten von FRANK u. a. als unzutreffend aufgegeben werden können. Es ist kein Zweifel, daß die erst infizierten Teile die Wurzelhaare sind. Die Stoffe, welche von den Wurzelhaaren ausgeschieden werden³⁾, üben offenbar eine chemotaktische Wirkung auf die Bakterien aus; denn diese sammeln sich schon binnen wenigen Stunden in der Umgebung der Wurzelhaare an. Die Bakterien scheiden nun ihrerseits Stoffe ab, welche typische Veränderungen (Hütenstabartige Einrollungen) an den Wurzelhaaren hervorrufen. HILTNER gelang es, diese Stoffe mittelst Filtration durch CHAMBERLAND-Bougies von den Bakterien zu trennen. Auf diese „Angriffsstoffe“ kommt es offenbar bei der Infektion an, denn die Bakterien werden auch durch die Wurzelausscheidungen von Nichtleguminosen angelockt. Diejenigen Wurzelhaare, welche nach der Infektion gebildet werden, sind immun gegen den Angriffsstoff. Vielleicht ist das wirksame Agens dieser von den Bakterien erzeugten Produkte ein zellwandlösendes Enzym. Die Virulenz der Bakterien ist wahrscheinlich durch die Intensität der Angriffsstoffproduktion bestimmt. Die interessante Frage, inwiefern die Impfstoffmenge imstande ist, die Knöllchenbildung quantitativ zu beeinflussen, hatten NOBBE und HILTNER⁴⁾ bereits früher in Angriff genommen, ohne zu größeren Differenzen des Erfolges bei Variation der dargereichten Bakterienmenge zu gelangen. Die Gesamtmasse der Knöllchen stand vielmehr immer in einem bestimmten Verhältnisse zur Masse der oberirdischen Pflanzenteile. Dieses Verhältnis herrscht aber nun, wie HILTNER nachwies, nur bei einem gewissen konstanten Virulenzgrad der Bakterien. Würde man eine Pflanze, welche mit schwächer virulenten, weil nicht maximal angepaßten, Bakterien infiziert worden war, mit stärker virulenten, besser angepaßten Knöllchenbakterien nochmals impfen, so würde in der Vermehrung der Knöllchenzahl und Masse ein Erfolg zu Tage treten. Nicht aber umgekehrt! Eine mit ihren eigenen Bakterien infizierte Pflanze, welche also Symbionten von maximaler Virulenz beherbergt, reagiert nicht mehr auf schwächer virulente oder gleich virulente Infektion, sie ist immun, so lange sie tätige Knöllchen besitzt. Deswegen finden sich auch die Knöllchen am reichlichsten in den oberen Bodenschichten, d. h. an den zuerst entwickelten Wurzeln, welche zuerst infiziert worden sind. Die Entstehung dieser Immunität brachte HILTNER in Zusammenhang mit jenen Stoffen, welche in den Knöllchen die „bakterioiden“artige Gestaltänderung der Mikroben

1) S. Ann. 6, p. 141. — 2) G. J. PEIRCE, Proceed. California Acad. of sc. (3), Vol. II, No. 10 (1902). — 3) Hierüber vgl. F. CZAPEK, Jahrb. wiss. Bot., Bd. XXIX, p. 321 (1896). — 4) NOBBE u. HILTNER, Landw. Versuchst., Bd. LV, p. 141 (1901).

erzeugen, und erinnerte daran, daß jene Leguminosen die größten und zahlreichsten Knöllchen erzeugen, welche die Gestalt der Bakterien am wenigstens verändern. HILTNER sieht überhaupt das Verhältnis der beiden Symbionten als einen Kampf an, bei welchem die Pflanze durch Zellenzyme das von den Bakterien produzierte Eiweiß resorbiert und bei dem die Größe der Stickstoffassimilation auf dem Vermehrungs- und Wachstumseffekt der Bakterien beruht, welcher denselben als wirksame Schutzmaßregel im Kampfe gegen den Wirt dient. Man könnte auch die Frage aufwerfen, ob nicht gerade die im Verhältnisse zu den Radicicolareinkulturen relativ sehr starke Wirkung der in den Knöllchen lebenden Bakterien ebenfalls als eine Gegenreaktion der Bakterien zu ihrer Erhaltung aufzufassen ist. So wenig diese Dinge heute noch ausgebaut sind, so viel Angriffspunkte bieten sich schon jetzt für die weitere experimentelle Bearbeitung und speziell die Übertragung der in der Immunitätslehre und Antikörpertheorie gewonnenen Gesichtspunkte dürften hier ihre Früchte tragen¹⁾. Ich zweifle, ob gerade das Kaliumphosphat in den Wurzelabscheidungen und bei der Bakteroidenbildung in den Knöllchenzellen die Hauptrolle spielt, und die Frage, ob hitzebeständige Stoffe etc. eine Rolle spielen, wäre ja schon jetzt leicht zu entscheiden. Die gegen Abschluß der Vegetationsperiode erfolgende Entleerung der Knöllchen sehen NOBBE und HILTNER als „Befreiung der Bakterien“ infolge geminderter Abwehrkraft der Pflanze an.

Der Chemismus der Stickstoffsammlung ist im übrigen ebenfalls gänzlich unbekannt. HILTNER²⁾ hat jedoch auch hierüber Untersuchungen angekündigt und bereits mitgeteilt, daß es gelungen sei, ein Enzympräparat aus Knöllchen zu gewinnen, welches geeignet sei, vielleicht einmal ein biologisches Verfahren zur Luftstickstofffixierung zu begründen. Näheres ist noch nicht bekannt gegeben.

Die jüngsten Forschungen von HILTNER sind ferner geeignet, das künstliche Impfen des Ackerlandes mit Knöllchenbakterien, wozu das von NOBBE begründete Herstellungsverfahren des „Bakteriendüngers“ [Nitragin der Höchstler Farbwerke³⁾] dient, sehr zu verbessern.

Für die Erle hat HILTNER⁴⁾ ebenfalls gezeigt, daß sie ohne Knöllchen in stickstofffreiem Boden nicht zu gedeihen vermag. Mit der Knöllchenbildung erhalten aber auch die Erlearten die Befähigung, den freien Luftstickstoff auszunutzen. In stickstoffhaltigem Boden ist hier ebenfalls die Knöllchenwirkung gehemmt. HILTNER fand, daß die Infektion durch den Knöllchenpilz (welcher hier nach den bereits referierten Untersuchungen von HILTNER und SHIBATA vielleicht zu Streptothrix gehört), auch bei der Erle, genau wie bei den meisten Leguminosen, durch die Wurzelhaare erfolgt. In Wasser sind die Erleknöllchen, im Gegensatz zu den Papilionaceenknöllchen, vollständig wirksam: doch kann

1) Vgl. hierzu auch H. SÜCHTING, Centr. Bakt. (II), Bd. XI, p. 377 (1904). — 2) HILTNER, Centr. Bakt. (II), Bd. X, p. 660 (1903). Vgl. auch *ibid.* Bd. XIV, p. 47 (1905). — 3) Vgl. hierüber VOELCKER, Chem. Centr., 1897, Bd. I, p. 196; NOBBE, Bot. Centr., Bd. LXVIII, p. 171 (1896); FRANK, Landw. Versuchst. (1899), Bd. LI, p. 441; NOBBE u. HILTNER, *ibid.*, Bd. LI, p. 447 (1899); M. MAERKER u. H. STEFFECK, Chem. Centr., 1898, Bd. II, p. 938; A. P. ATKIN, *ibid.*, 1899, Bd. I, p. 1258; EDLER, *ibid.*, 1900, Bd. II, p. 282; MARIA DAWSON, Ann. of Bot., Vol. XV, p. 511 (1901). Über Impfung mit bakterienreicher Erde schon früher A. SCHMÜTTER, Dissert. Heidelberg, 1893. Impfen mit Reinkulturen: HILTNER, Deutsche landw. Presse, 1902, p. 119; REMY, Verh. Naturforsch.-Vers. Karlsbad, 1902, Bd. I; HILTNER, Naturwiss. Zeitschr. f. Land- u. Forstwirtschaft, 1904, p. 127. — 4) L. HILTNER, Landw. Versuchst., Bd. XLVI, p. 531 (1897); Naturwiss. Zeitschr. f. Land- u. Forstwirtschaft, Bd. I, p. 9 (1903).

man durch Kalisalpeterzusatz die Knöllchenbildung in der Nährlösung stark beeinträchtigen.

NOBBE und seine Mitarbeiter¹⁾ haben sodann auch gezeigt, daß *Elaeagnus* und *Hippophaë*, welche gleichfalls Knöllchen bilden, die Eigentümlichkeit der Fixierung von Luftstickstoff ebenfalls besitzen dürften. Desgleichen auch *Podocarpus*arten. Über diese Verhältnisse müssen jedoch noch eingehende Untersuchungen abgewartet werden, deren speziell *Podocarpus* wert ist, weil hier der pilzliche Symbiont ein höherer Pilz (*Peronosporaceae*?) ist. Für *Elaeagnus* wurde eine streptothrixartige Bakterie durch HILTNER als Knöllchensymbiont angegeben.

Stickstoffassimilation durch nicht knöllchentragende Phanerogamen ist hingegen noch nicht nachgewiesen, und es bestehen begründete Vermutungen, daß sie überhaupt als ausgeschlossen gelten muß. Schon HELLRIEGEL hat das Nichtstattfinden der N-Bindung und das völlig differente Verhalten der Getreidearten gegenüber den Leguminosen bei Nitratdüngung in das hellste Licht gestellt, und auch die schöne Versuchsmethodik von SCHLOESING und LAURENT konnte für Phanerogamen aus verschiedenen Gruppen HELLRIEGELS Schlüsse nur bestätigen. Demgegenüber sind die Bemühungen von FRANK und OTTO²⁾, eine allgemeine Verbreitung der Luftstickstoffassimilation durch die Tätigkeit der Laubblätter nachzuweisen, jedenfalls methodisch nicht genügend gestützt, und bezüglich der von PETERMANN³⁾, LIEBSCHER⁴⁾, STOKLASA⁵⁾ und einigen anderen Forschern noch in neuerer Zeit vertretenen Ansicht, daß auch Nichtleguminosen N zu fixieren imstande sind, darf man auf die Wirkung der vielfach nicht ausgeschlossenen N-fixierenden Bodenmikroben hinweisen. Speziell im Hinblick auf die von einzelnen Autoren geäußerte Meinung, daß die N-Fixierung bei *Sinapis* und andere Pflanzen erst bei nicht zu geringer gleichzeitiger Zufuhr von N-Verbindungen einen in Betracht zu ziehenden Wirkungswert erreiche, müßten noch viel eingehendere Beweise dieser Befähigung vorliegen. Gegenwärtig ist dies aber nicht der Fall, und die sorgfältigen Untersuchungen von HELLRIEGEL, NOBBE und HILTNER⁶⁾, P. WAGNER und AEBY⁷⁾, PFEIFFER und FRANKE⁸⁾, die sich auf verschiedene Pflanzen, besonders *Sinapis*, beziehen, denen sich die Arbeiten von KOWERSKI⁹⁾, LOTSY¹⁰⁾ und COATES und DODSON¹¹⁾ (welche *Gossypium* untersuchten), anschließen, sind in mancher Hinsicht imstande, die abweichenden Ergebnisse der oben genannten Forscher aufzuklären.

1) NOBBE, SCHMID, HILTNER u. HOTTER, Landw. Versuchst., Bd. XLI, p. 138 (1892). Für *Podocarpus*: NOBBE u. HILTNER, Landw. Versuchst., Bd. LI, p. 241 (1898). — 2) FRANK, Ber. bot. Ges., Bd. VII, p. 234 (1889); FRANK und OTTO, *ibid.*, Bd. VIII, p. 292 (1890) u. 331; Landw. Jahrb. Bd. XXI, p. 1 (1892); Bot. Ztg., 1893, Bd. I, p. 140. — 3) A. PETERMANN, Just bot. Jahresber., 1891, Bd. I, p. 31; 1892, Bd. I, p. 424; Mém. Acad. Roy. Belg., 1891, Tome XLVII (1892); Bot. Centr., Bd. LV, p. 315 (1893); Bd. LI, p. 49; Beihefte, Bd. V, p. 228 (1895); Kochs Jahresber., 1890, p. 134. — 4) LIEBSCHER, Landw. Jahrb. Bd. XLI, p. 139 (1893). — 5) J. STOKLASA, Landw. Jahrb., Bd. XXIV, p. 827 (1896); Zeitschr. landw. Versuchswes. Österr., Bd. I, p. 78 (1898). — 6) F. NOBBE u. L. HILTNER, Landw. Versuchst., Bd. XLV, p. 155 (1894); RICHTER, *ibid.*, Bd. LI, p. 221 (1898). — 7) P. WAGNER, Deutsche landw. Presse, 1893 u. 1894, p. 54; J. H. AEBY, Landw. Versuchst., Bd. XLVI, p. 409 (1896). — 8) Th. PFEIFFER und E. FRANKE, Landw. Versuchst., Bd. XLVI (1895), p. 117; Bd. XLVIII, p. 455 (1897). — 9) St. v. KOWERSKI, Dissert. Halle, 1895; Beihefte bot. Centr., Bd. V, p. 539 (1895); Kochs Jahresber., 1895, p. 266. — 10) J. P. LOTSY, U.S. Agricult. Department, No. 18 (1894). — 11) Ch. COATES u. W. R. DODSON, Journ. Amer. chem. soc., Vol. XVIII, p. 425 (1896).

Der Eiweißstoffwechsel der Samen.

Zweiunddreißigstes Kapitel: Die Proteinstoffe reifer Samen.

§ 1.

Allgemeine Orientierung und Vorkommen.

Von allen pflanzlichen Eiweißstoffen waren es die Proteinsubstanzen der Samen, welchen sich das Interesse der Chemiker am frühesten zuwendete; da diese Stoffe als Nahrungsmittel des Menschen von größter Bedeutung sind. Schon im 18. Jahrhundert fand BECCARI¹⁾, daß man einen von ihm als „Pflanzenleim“ bezeichneten Bestandteil dem Kleber durch Alkohol entziehen könne. BRACONNOT²⁾, benannte als „Legumin“ eine Substanz, die er durch Extraktion mit warmem Wasser, und Fällung des Filtrates mit Säure aus zerkleinerten Erbsen und Bohnen gewann; „auflösliches Eiweiß“ waren für ihn alle in Wasser löslichen Stoffe, die durch Alkohol, Säuren oder Kochen fällbar sind; „koaguliertes Eiweiß“ nannte er die in Wasser unlöslichen schwefel- und phosphorhaltigen Stoffe. LIEBIG unterschied später Pflanzenfibrin, Pflanzenalbumin und Pflanzenkasein. PROUST³⁾ gewann zuerst das „Amandin“ aus Mandeln.

DENIS⁴⁾ fand 1859, daß man aus Mandeln, Leguminosensamen, Weizenmehl durch Digerieren mit 10-proz. Kochsalzlösung Eiweißstoffe isolieren kann; er nannte dieselben „glutine“.

HOPPE-SEYLER⁵⁾ stellte sodann diese Substanzen denjenigen tierischen Eiweißstoffen zur Seite, welche er früher schon als „Globuline“ bezeichnet hatte. Am ausführlichsten hatte sich bis zum Jahre 1870 RITTHAUSEN⁶⁾ mit der Darstellung und dem Studium der Eigenschaften der pflanzlichen Samenproteide befaßt, welche er im wesentlichen durch die Einwirkung kalter, sehr verdünnter Alkalilauge auf das zerkleinerte Samenmaterial darstellte. A. SCHMIDT⁷⁾ machte zuerst in einer aus HOPPE-SEYLERs Laboratorium stammenden Arbeit darauf aufmerksam, daß man auf diese Weise die nativen Samenproteide nicht mehr gewinnen kann.

RITTHAUSEN hatte folgende Gruppen von Eiweißstoffen aus Samen zu unterscheiden gesucht. 1. Pflanzeneiweiß: im Wasser löslich, beim Erhitzen koagulierend; 2. Pflanzenkasein: in Wasser wenig löslich, reichlich in Kaliwasser und basischem Kaliumphosphat löslich. Davon wurden als Species unterschieden: Legumin, Glutenkasein aus Kleber und Conglutin. Die Legumin- und Glutenkaseinpräparate RITTHAUSENS waren in 10–20-proz. Neutralsalzen unlöslich; 3. Kleberproteine: löslich in Alkohol. RITTHAUSEN unterschied hiervon Gliadin, Mucedin, Glutenfibrin.

1) BECCARI, Commentar. Bonouiens. I b. De frumento. BECCARI starb 1766. — 2) BRACONNOT, Ann. phys. chim., Tome XXXIV, p. 68; Tome XLIII, p. 347. Das Legumin wurde schon 1805 von EINHOF gefunden: Gehlens allgem. Journ., Chem. und Phys., Bd. VI, p. 126, 548. — 3) PROUST, Journ. de phys. et chim., Tome LIV, p. 199. — 4) DENIS, Mém. sur le sang (1859), p. 171. — 5) F. HOPPE-SEYLER, Med.-chem. Untersuch. (1867), p. 219. Handbuch physiol. Chem., 4. Aufl., p. 228. — 6) H. RITTHAUSEN, Die Eiweißkörper der Getreidearten, Hülsenfrüchte und Ölsamen. Bonn 1872. Dort die Zusammenstellung aller früheren Untersuchungen; ferner Pflüg. Arch., Bd. XIX, p. 15 (1879); Journ. prakt. Chem., Bd. XXIX, p. 360, 448 (1884). — 7) A. SCHMIDT, Über Emulsin u. Legumin. Tübingen 1871.

MASCHKE¹⁾ gewann 1859 zuerst das Reserveprotein der Parane als künstlichen kristallinen Niederschlag aus dem Extrakt, was von SACHSSE²⁾ wiederholt wurde. Die grundlegenden Ideen von HOPPE-SEYLER über die Natur der Samenproteine finden sich zuerst 1877 in einer Arbeit von Th. WEYL³⁾ ausführlicher behandelt, in welcher gezeigt wird, daß die Reserveproteine der Samen viele Analogien mit den tierischen Globulinen zeigen; ein Teil der Samenproteine wurde in konzentrierter Kochsalzlösung löslich, ein anderer Teil in diesem Extraktionsmittel unlöslich gefunden. Die ersteren verglich WEYL mit richtigem Blick mit den tierischen Vitellinen, und bewies, daß die kristallisierbare Eiweißsubstanz von Bertholletia dazu gehört; die letzteren Proteine verglich er mit dem Myosin der quergestreiften Muskeln. Erst in neuerer Zeit zeigte PALLADIN⁴⁾, daß dieses „Pflanzenmyosin“ nur Kalkverbindungen der kochsalzlöslichen Phytovitelline in sich begreift.

Der allergrößte Teil der Reserveproteinstoffe der Samen ist wahrscheinlich in den bekannten „Aleuronkörnern“ oder „Proteinkörnern“ der Nährgewebszellen enthalten, wie sie besonders schön und groß ausgebildet in den Fettsamen aufzutreten pflegen; doch führen auch stärkehaltige Nährgewebe häufig Proteinkörner neben dem Amylum. Die Proteinkörner sind Reserven, dazu bestimmt, der Resorption bei Deckung des Eiweißbedarfes bei der Keimung anheimzufallen; bei vorgeschrittener Entleerung des Nährgewebes dürfte wohl auch die protoplasmatische Grundsubstanz der Zellen der Auflösung anheimfallen und Material für die Ernährung des jungen Embryos liefern, wie z. B. bei der Keimung der Gräser.

Die Proteinkörner wurden 1855 durch Th. HARTIG⁵⁾ entdeckt, welcher sie als „Klebermehl“, „Aleuron“ bezeichnete, und auch bereits die Eiweißkristalle und Globoide in ihrem Inhalte kannte. RADLKOFFER⁶⁾ verglich die Eiweißkristalle der Proteinkörner schon sehr treffend mit den kristallinen Dotterplättchen mancher Tiere. Daß die Substanz der Proteinkörner ausschließlich aus Reserveproteinen besteht, war wegen der leichten Zerstörbarkeit dieser Gebilde von den älteren Botanikern noch nicht erkannt worden⁷⁾. Hier waren erst die Untersuchungen von PFEFFER⁸⁾ grundlegend. PFEFFER zeigte, daß die Proteinkörner nur Eiweißstoffe, kein Fett enthalten, und am besten als Eiweißvakuolen aufgefaßt werden, in deren Innern sich Eiweißkristalle, sowie die aus einem organischen mit Ca und Mg gepaarten Phosphat bestehenden kugeligen „Globoiden“ abgeschieden haben. Die Proteinkörner zeigen sehr große, oft für Species und Familien charakteristische Differenzen bezüglich Größe, Gestalt, Einschlüsse etc., worüber besonders TSCHIRCH⁹⁾ eingehende Zusammenstellungen geliefert hat. Über die eingeschlossenen Eiweißkristalle verdanken wir vor allem SCHIMPER¹⁰⁾

1) O. MASCHKE, Bot. Ztg., 1859, p. 409; Journ. prakt. Chem., Bd. LXXIV, p. 436 (1858). — 2) SACHSSE, Sitz.-Ber. naturforsch. Ges. Leipzig, 1876. — 3) Th. WEYL, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. I, p. 72 (1877). — 4) W. PALLADIN, Zeitschr. Biologie, 1895, p. 191. — 5) Th. HARTIG, Bot. Ztg., 1855, p. 881; 1856, p. 257; 1858, p. 108. — 6) RADLKOFFER, Über Kristalle proteinartiger Körper, 1859. Ferner von älterer Lit. zu nennen: HOLLE, Neues Jahrb. d. Pharm. v. Walz u. Winkler, 1858, Bd. X, p. 1; 1859, Bd. XI, p. 338; TRÉCUL, Ann. sc. nat. (4), Tome X, p. 20 (1858); MASCHKE, l. c. — 7) Vgl. SACHS, Lehrbuch, 1. Aufl., p. 53 (1868). — 8) PFEFFER, Jahrb. wiss. Bot., Bd. VIII, p. 429 (1872). — 9) TSCHIRCH, Angew. Pflanzenanat. (1889), p. 41; LÜDTKE, Ber. pharm. Ges., Bd. I, p. 53 (1891); DUFOUR, Dissert. Zürich, 1892. — 10) SCHIMPER, Untersuch. über d. Proteinkristalle, Dissert. Straßburg, 1878.

eingehende Studien; im übrigen ist bezüglich der Eiweißkristalle in den Aleuronkörnern auf das in Kapitel 29 über Kristalle von Eiweißstoffen Gesagte zu verweisen. Außer PFEFFER hat sich besonders WAKKER¹⁾ in neuerer Zeit mit der Entwicklung der Proteinkörner befaßt. Sie scheinen sicher im Zellsaft zu entstehen; nach WAKKER ist es möglich, daß kleine Vakuolen als „formbildende Räume“ schon vor der Ausbildung der Proteinkörner vorhanden sind. Die Hautschicht der Proteinkörner, welche ebenfalls PFEFFER auffand, ist von der Substanz der Körner selbst verschieden und gegen Laugen meist resistent. In den Ricinus-globoiden konnte GRAM²⁾ außer den von PFEFFER angegebenen Stoffen noch Bernsteinsäure nachweisen; apfelsaures Mg und Ca enthalten nach GRAM die Umbelliferenproteinkörner neben Phosphat im Globoid. Blau oder rot gefärbte Proteinkörner sind bei Getreidearten nachgewiesen [KRAUSE, WAAGE³⁾]: im Stiole der Keimblätter von Vicia und Ervum sollen nach einer älteren zweifelhaften Angabe⁴⁾ durch Chlorophyll tingierte Aleuronkörner vorkommen.

Bemerkt sei, daß die vereinzelt in verschiedenen Organen von MOLISCH, WAKKER, MIKOSCH⁵⁾ nachgewiesenen „geformten Eiweißkörper“ „Rhabdoide“ etc. mit Proteinkörnern und Reserveprotein wohl kaum etwas zu tun haben dürften.

Die Eiweißstoffe der Aleuronkörner versuchte VINES⁶⁾ zuerst in ihrer Beschaffenheit zu erforschen und nahm an, daß das Kristalloid aus Vitellin, die Grundsubstanz der Körner aus Hemialbumose und Myosin bestehe. Es ist auch an die Darstellung und Analyse der Eiweißkristalle (Vitellin), der Paranaß und des Kürbissamens durch DRECHSEL⁷⁾ und GRÜBLER⁸⁾ zu erinnern (vgl. p. 5). Die Annahme von Albumosen, zu der auch MARTIN⁹⁾ bei der Untersuchung der Samen von *Abrus precatorius* kam, ist jedoch zweifelhaft, indem, wie PALLADIN gezeigt hat, das Vitellin selbst bei *Lupinus* viele Ähnlichkeiten mit Albumosen aufweist. Ebenso ist MARTINS „Paraglobulin“ eine fragliche Substanz. VINES und GREEN¹⁰⁾ gaben sodann ein dem Serumalbumin ähnliches Pflanzenalbumin an.

Die umfassenden Untersuchungen von TSCHIRCH und KRITZLER¹¹⁾ haben nun gezeigt, daß globulinartige Eiweißstoffe in der Tat den Haupt-

1) J. H. WAKKER, *Jahrb. wiss. Bot.*, Bd. XIX, p. 453 (1888); *Bot. Centr.*, Bd. XXXIII, p. 361 (1888). Ferner F. WERMINSKI, *Ber. bot. Ges.*, Bd. VI, p. 199 (1888); F. LÜDTKE, *Ber. bot. Ges.*, Bd. VII, p. 282 (1889); *Jahrb. wiss. Bot.*, Bd. XXI, p. 62 (1889); GODFRIN, *Ann. sc. nat.* (6), Tome XIX, p. 5 (1884). — Über Präparation der Aleuronkörner vgl. POULSEN, *Rev. gén. Botan.*, Tome II, p. 547 (1890); P. GROOM, *Ann. of Bot.*, Vol. VII, p. 387 (1893). Abweichende Angaben bei BELZUNG, *Journ. de Bot.*, Tome V, p. 85 (1891); RENDLE, *Ann. of Bot.*, Vol. II, p. 161 (1888). — 2) B. GRAM, *Just bot. Jahresber.*, 1901, Bd. II, p. 373; *Landw. Versuchst.*, Bd. LVII, p. 257 (1903). — 3) KRAUSE, *Chem. Centr.*, 1893, Bd. I, p. 50; *Th. WAAGE*, *ibid.*, p. 611. — 4) G. v. BECK, *Wien. Akad.*, 9. Mai 1878; *Ztg.*, 1878, p. 442. — 5) MOLISCH, *Ber. bot. Ges.*, Bd. III, p. 195 (1885) für *Epiphyllum*; auch CHMIELEWSKY, *Bot. Centr.*, 1887, No. 29, p. 117; WAKKER, *Just bot. Jahresber.*, 1889, Bd. I, p. 596 (Knollen von *Tecophilea*); C. MIKOSCH, *Ber. bot. Ges.*, Bd. VIII, p. 33 (1890) (Blätter von *Oncidium*). — 6) FOSTER, *Proc. roy. Soc.*, 1878, No. 191; VINES, *ibid.*, 1880, p. 387. — 7) DRECHSEL, *Journ. prakt. Chem.* (2), Bd. XIX, p. 331 (1879). — 8) GRÜBLER, *ibid.*, Bd. XXIII, p. 97 (1881); RITTHAUSEN, *Zeitschr. phys. Chem.*, Rd. VI, p. 566 (1882) gab für das Klebermehl der Aleuritessamen 73,11 Proz. Eiweiß und 11,39 Proz. Asche an. — 9) MARTIN, *Journ. of physiol.*, Vol. VI, p. 336; *Proc. Roy. Soc.*, Vol. XLII, p. 331 (1887). — 10) VINES u. GREEN, *Proc. Roy. Soc.*, Vol. LII, p. 130 (1893); GREEN, *ibid.*, Bd. XL, p. 28 (1886). — 11) TSCHIRCH u. H. KRITZLER, *Ber. pharm. Ges.*, Bd. X, Heft 6 (1900); H. KRITZLER, *Mikrochem. Untersuch. üb. d. Aleuronkörner*. Bonn 1900.

bestandteil der Proteinkörner ausmachen. In 19–20 Proz. NaCl sind die Körner samt Kristallen und Globoiden vollständig löslich; in konzentriertem $MgSO_4$ sind Kristalle und Globoide unlöslich; in konzentriertem Ammonsulfat lösen sich nur die Globoide, nicht aber Kristalle und Grundsubstanz. Die Kristalloide sollen den beiden genannten Autoren zufolge aus mindestens zwei differenten, aber sehr nahe verwandten globulinartigen Proteinen bestehen. Auch die Globoide enthalten Globulin, sollen aber durch Bindung mit Ca und Mg den Eiweißcharakter verloren haben.

Die eingehendsten und besten Arbeiten aus neuerer Zeit über die Reserveproteide der Samen hat KÜHNES Schüler CHITTENDEN in Gemeinschaft mit OSBORNE, CAMPBELL und VORHEES¹⁾ geliefert, wodurch die von HOPPE-SEYLER schon angedeuteten Grundlagen ihren Ausbau erfuhren. Die drei wichtigsten Gruppen von Samenproteiden, welche diese Arbeiten unterscheiden ließen, sind: Albumine, Vitelline und alkohollösliche Proteide.

Ein von OSBORNE als Leukosin bezeichnetes Albumin ist in kleiner Menge bei Gräsern sehr verbreitet. Das Leukosin des Weizens koaguliert bei 52°, ist durch Sättigung mit NaCl oder $MgSO_4$ aus seiner wässrigen Lösung fällbar. Das Weizenkorn enthält 0,3–0,4 Proz. Leukosin. Leukosin enthält 53,02 Proz. C, 16,8 Proz. N, 1,28 Proz. S.

Die Hauptproteide der Samen sind unstreitig die von OSBORNE und CHITTENDEN als „Globuline“ (nach WEYLS Vorgang) bezeichneten Stoffe, in welchen wir die eigentlichen Reserveeiweißstoffe der Samen zu erblicken haben. Man wird sie vielleicht am besten als „Phytovitelline“ bezeichnen. Ihre Eigenschaften sind denjenigen tierischer Globuline so ähnlich, daß CHITTENDEN und OSBORNE sie geradezu als pflanzliche Globuline ansprachen, nur ihre häufig sehr ausgeprägte Kristallisationsfähigkeit zeichnet sie vor den tierischen Globulinen aus. Dazu ist allerdings in letzter Zeit noch ein Bedenken gekommen, indem es WIMAN²⁾ gelang, nachzuweisen, daß das Legumin 0,35 Proz. Phosphor enthält und daß es bei der Pepsinverdauung wie das Milchkasein und die tierischen Vitelline ein „Pseudonuklein“ oder „Paranuklein“ von 1–1,83 Proz. Phosphorgehalt liefert. Auch WEISS³⁾ hat angegeben, daß die „pflanzlichen Globuline“ in phosphorhaltige Produkte und Albumose gespalten werden. Demgegenüber hält OSBORNE⁴⁾ noch in neuester Zeit daran fest, daß die Reserveproteide der Samen als phosphorfreie echte Globuline aufzufassen seien. Sollte es sich in der Folge bewahrheiten, daß die Phytovitelline den tierischen Vitellinen sich auch chemisch an die Seite reihen, so wäre eine sehr interessante biologische Parallele zwischen der Jugendernährung tierischer und pflanzlicher Organismen eröffnet. Das von WEYL unterschiedene „Myosin“ hat sich in den Untersuchungen von PALLADIN als eine in Kochsalz unlösliche Phytovitellin-Kalkverbindung herausgestellt.

CHITTENDEN und OSBORNE gelang es, eine sehr bedeutende Anzahl von Phytovitellinen darzustellen und zu unterscheiden. Eines der verbreitetsten Vitelline stellt das Edestin dar. Dieses gut kristallisierbare, erst bei Temperaturen nahe an 100° koagulierende, durch Sättigen mit

1) Die im *Americ. chemic. Journ.* und *Journ. of the Americ. chem. society* erschienenen Arbeiten finden sich in dankenswerter Weise gesammelt und übersetzt vor in v. GRIPSSMAVER, *Die Proteide der Getreidearten, Hülsenfrüchte und Ölsamen*. Heidelberg 1897. — 2) WIMAN, *Malys Jahresber. f. Tierchem.*, Bd. XXVII, p. 21 (1897). — 3) K. WEISS, *Bot. Centr.*, Bd. LXXXVII, p. 13 (1901). — 4) OSBORNE, *Zeitschr. physiol. Chem.*, Bd. XXXVI, p. 130 (1902).

NaCl nicht fällbare Proteid ist vorhanden in den Aleuronkörnern der Gräser (Mais, Weizen, Gerste, Roggen enthielten hiervon 0,7—1,5 Proz.) in dem Nährgewebe von Cocos, Cannabis, Ricinus, Cucurbita, Linum, wahrscheinlich auch Helianthus¹⁾; auch das „Avenalin“ aus Hafer ist dem Edestin sehr ähnlich, im Gossypiumsamen kommt gleichfalls Edestin²⁾ vor. Edestin enthält 18,5—18,8 Proz. N und 0,76—0,87 Proz. Schwefel; über Phosphorgehalt ist bisher nichts angegeben. Gut bekannt sind ferner die Phytovitelline der Leguminosensamen. Phaseolus multiflorus enthält zwei derartige Reserveproteide; Phaseolin [20 Proz.³⁾] ist aus der Lösung in 10 Proz. NaCl durch viel Wasser fällbar, in Wasser unlöslich, auszuscheiden durch Ammonsulfat, nicht aber durch MgSO₄ oder NaCl, enthält 16,5 Proz. N, koaguliert bei 95°. Das zweite „Globulin“ Phaselin fällt bei der Dialyse später aus als das Phaseolin. Das von BRACONNOT und von LOEWENBERG⁴⁾ studierte Legumin⁵⁾ ist das Hauptproteid von Pisum und Vicia: es ist in über 5-proz. NaCl-Lösungen löslich, in verdünnten immer weniger; durch NaCl- oder MgSO₄-Sättigung ist es nicht fällbar. Die Biuretprobe wird allmählich karmindir.

Phaseolin	54,58 % C	6,84 % H	16,48 % N	0,56 % S	? % P
Phaselin	51,6	7,02	14,65	0,49	?
Legumin	52,15	6,96	17,98	0,43	0,35

Phaseolus radiatus enthält gleichfalls Phaseolin. Das „Vignin“ aus Vigna catjang ist dem Legumin ähnlich, doch hiervon different⁶⁾.

Unter dem Namen „Conglutin“ wurden, wie OSBORNE nachgewiesen hat⁷⁾, früher sehr verschiedene Proteide zusammengefaßt. Die Benennung behielt OSBORNE für das Lupinus-Proteid bei⁸⁾. Bestimmt verschieden hiervon ist das schön kristallisierbare Paranaß-Proteid (Excelsin). Auch das früher als Conglutin geführte Proteid der Mandel- und Pfirsichsamen ist eine andere Substanz, für welche OSBORNE und CAMPBELL die alte PROUSTsche Bezeichnung „Amandin“ beibehalten⁹⁾. Als Corylin führen OSBORNE und HARRIS¹⁰⁾ das Proteid der Haselnuß, mit welchem die als Juglansin bezeichneten Proteide der Juglans-Arten die größte Ähnlichkeit besitzen, und sich nur durch ihren geringeren Gehalt an NH₃-Stickstoff hiervon unterscheiden lassen. Sehr gute Dienste bei der immerhin oft schwierigen Unterscheidung der einzelnen Phytovitelline, bezüglich welcher auf die zitierten Arbeiten von CHITTENDEN, OSBORNE und ihrer Mitarbeiter verwiesen werden muß,

1) OSBORNE u. CAMPBELL, Journ. Amer. chem. Soc., Vol. XIX, p. 487 (1897). Über die Löslichkeit des Edestin in verschiedenen Neutralsalzlösungen vgl. OSBORNE u. HARRIS, rel. Biochem. Centr., Bd. II, Ref. 465 (1904). — 2) OSBORNE u. VORHEES, Journ. Amer. chem. soc., Vol. XVI, p. 778 (1894). — 3) Entdeckt 1884 von RITTHAUSEN. OSBORNE, Chem. Centr., 1894, Bd. II, p. 875 u. 1049. — 4) P. LOEWENBERG, Pogg. Annal., Bd. LXXVIII, p. 327 (1849). — 5) Über Legumin und seine Begleitstoffe: OSBORNE u. CAMPBELL, Übersetzung in Zeitschr. landw. Versuchswes. Österr., Bd. II, p. 160, 450, 584 (1899); Chem. Centr., 1898, Bd. II, p. 40. Über Soja hispida, welche das ähnliche Glycymin enthält: Chem. Centr., 1898, Bd. II, p. 363 und eine ältere Arbeit von F. MEISSL u. BÖCKER, Mon. Chem., Bd. IV, p. 349 (1883). — 6) OSBORNE u. CAMPBELL, Journ. Amer. chem. soc., Vol. XIX, p. 494 (1897). — 7) OSBORNE u. CAMPBELL, ibid., Bd. XVIII, p. 609; Chem. Centr., 1896, Bd. II, p. 436. — 8) Vgl. OSBORNE u. CAMPBELL, Journ. Amer. chem. soc., Vol. XIX, p. 454 (1897); GRIESMAYERS Übersetzung in Zeitschr. landw. Versuchswes. Österr., Bd. II, p. 357 (1899); CAMPANI u. GRIMALDI, Chem. Centr., 1888, Bd. II, p. 1550. — 9) Hierzu BOULLAY, Ann. chim. phys. (II), Tome VI, p. 406 (1817). — 10) OSBORNE u. HARRIS, Journ. Amer. chem. soc., Vol. XXV, p. 848 (1903).

hat OSBORNE und HARRIS¹⁾ die Feststellung der Fällungsgrenzen beim Eintragen von Ammoniumsulfat erwiesen, eine Methode, welche nach HOFMEISTER als überaus wichtig für die Charakterisierung der natürlichen Eiweißstoffe zu gelten hat.

TSCHIRCH und KRITZLER haben versucht, die von OSBORNE festgestellten Charaktere der einzelnen Samenproteide mikrochemisch zu verwenden, und fanden, daß man Excelsin und Amandin durch ihre Löslichkeitsverhältnisse auch mikroskopisch gut erkennen kann. Bei Foeniculum soll es sich nach TSCHIRCH um das gewöhnliche Edestin als Hauptprotein der Aleuronkörner handeln. Erwähnt sei noch, daß die Löslichkeit in Salzlösungen bei den Aleuronkörnern abnimmt, wenn die Samen mehrere Jahre hindurch aufbewahrt werden. Dies war sehr ausgeprägt bei *Myristica surinamensis* der Fall. Möglicherweise stehen dergleichen Veränderungen mit dem Verluste der Keimfähigkeit in Beziehung²⁾.

Die alkohollöslichen Proteide sind der Hauptbestandteil des Klebers der Gramineensamen. Schon die älteren Forscher³⁾ wußten, daß der Kleber (den sie aber mehrfach von anderen pflanzlichen Proteinen nicht unterschieden), partiell in Alkohol löslich sei.

Analysen der Kleberproteide lieferten MULDER, BOUSSINGAULT u. a.⁴⁾ TADDEI⁵⁾ nannte den in Alkohol löslichen Teil „Gliadin“ oder Pflanzenleim, den Rückstand „Zymom“. DUMAS und CAHOURS unterschieden noch eine dritte Fraktion, welche sich aus dem Extrakt mit heißem verdünnten Alkohol beim Erkalten abscheidet, als „Kasein“. Nach SAUSSURE sollte in der Mutterlauge vom Pflanzenleim noch ein „Mucin“ enthalten sein. Auch RITTHAUSEN unterschied später vier Fraktionen des Klebers als Gliadin (Pflanzenleim), Glutenfibrin, Glutenkasein und Mucedin. Das Glutenkasein RITTHAUSENS ist identisch mit TADDEIS Zymom, LIEBIGS Pflanzenfibrin und BERZELIUS unlöslichem Pflanzenalbumin, und bleibt bei Behandlung des Klebers mit kaltem verdünnten Weingeist ungelöst zurück; RITTHAUSEN gab selbst die variable Zusammensetzung dieser Präparate zu.

Die übrigen RITTHAUSENSchen Kleberproteide sind in kaltem 60–80-proz. Weingeist löslich. Eine quantitative Trennung derselben war RITTHAUSEN nicht möglich. Das Glutenfibrin ist in sehr starkem Alkohol viel löslicher als die beiden anderen Fraktionen, von welchen das Mucedin wiederum durch seine geringere Löslichkeit in starkem Alkohol vom Gliadin getrennt wurde; auch fällte RITTHAUSEN das Mucedin aus der essigsäuren Lösung mit Alkalilauge aus und trennte es so vom Gliadin. Obwohl gegen die RITTHAUSENSchen Präparate starke Bedenken obwalten, ist jedoch seine Auffassung noch nicht definitiv

1) OSBORNE u. HARRIS, Journ. Amer. chem. soc., Vol. XXV, p. 837. — 2) Grenzen der Keimfähigkeit von Grassamen: A. BURGERSTEIN, Zoolog.-bot. Ges. Wien, Bd. LI, p. 645 (1902). Mikroskopische Untersuchung von Getreidekörnern aus altägyptischen Gräbern: E. GAIN, Compt. rend., Tome CXXXII, p. 1248 (1901); C. BRAHM u. J. BUCHWALD, Zeitschr. Unters. Nahr.- u. Genußm., Bd. VII, p. 12 (1904). — 3) Ältere Litt. über Kleber: CANDOLLE, Physiologie, Bd. I, p. 301; TRÉVIRANUS, Physiologie, Bd. II, p. 39; CADET, Ann. chim., Tome XLI, p. 315 (1802); PROUST gab den Kleber von verschiedenen Samenfrüchten und Blättern an; FABRONI unterschied ihn nicht einmal von Hefe (vgl. DAVY, Agrik.-Chem. (1814), p. 95, 148). Historische Daten ferner bei M. O'BRIEN, Ann. of Bot., Vol. IX, p. 172 (1895). RITTHAUSEN, Eiweißkörper etc. (1872), p. 1. — 4) BOUSSINGAULT, Ann. chim. phys. (2), Vol. LXV, p. 301 (1837); MULDER, Berzelius' Jahresber., Bd. XXV, p. 577 (1846). — 5) TADDEI, Schweigg. Journ., Bd. XXIX, p. 514.

widerlegt. Besonders die Verschiedenheit von Glutenfibrin und Mucedin wurde angegriffen [GÜNSBERG, MARTIN, OSBORNE¹⁾] und man ging auf die alte TADDEISCHE Auffassung zurück, daß nur zwei Proteide im Kleber zu unterscheiden seien; auch KJELDAHL vertrat eine derartige Auffassung, während O'BRIEN²⁾ wieder eine Reihe von Kleberproteiden unterscheiden wollte. In letzter Zeit versuchten MORISHIMA und SCHMIEDEBERG³⁾ zu zeigen, daß der Kleber nur aus einer einzigen Eiweißsubstanz bestehe, dem „Artolin“. Doch haben KOSSEL und KUTSCHER⁴⁾ darauf hingewiesen, daß Lysin nur aus dem alkoholunlöslichen Glutenkasein als Spaltungsprodukt zu erhalten sei, nicht aber aus den alkohollöslichen Kleberstoffen. KUTSCHER⁵⁾ gab ferner an, daß unter den alkohollöslichen Fraktionen das Glutenfibrin dadurch ausgezeichnet sei, daß es sehr viel Tyrosin und weniger Glutaminsäure liefert; Gliadin und Mucedin wären nach KUTSCHER jedoch als identisch zu betrachten und als Gliadin zusammenzufassen. Dieses Proteid liefert bei der Hydrolyse viel Glutaminsäure.

Nach KUTSCHER gaben 100 Teile

	Ammoniak %	Histidin %	Arginin %	Lysin %	Tyrosin %	Glutamins. %
(in A. unlösl.) Glutenkasein	2,64	1,56	4,54	2,0	2,75	9,00
in 60% kalt. } A. wenig l. } in 60% kalt. } A. leicht lösl. } Gliadin } KUTSCHERS }	Glutenfibrin 3,89	1,53	3,05	—	4,43	13,07
	Mucedin 4,23	0,43	3,13	—	2,35	19,81
	Gliadin 4,1	1,20	2,75	—	2,09	18,54

An diese Kontroverse knüpft sich auch die wohl gleichfalls noch unentschiedene Frage, ob diese Proteide ein Gemenge von Zerfallsprodukten eines nativen Eiweißstoffes seien, oder ob sie schon im Samen zugegen sind.

WEYL und BISCHOFF⁶⁾ warfen zuerst die Frage auf, ob nicht ähnlich wie bei der Fibringerinnung des Blutes durch Fermentwirkung bei Behandeln des Mehles mit Wasser eine „kleberbildende Substanz“ in Kleber übergeführt werde; KJELDAHL, sowie MARTIN schlossen sich später dieser Ansicht an, wogegen JOHANNSEN⁷⁾, O'BRIEN, BALLAND⁸⁾ die Meinung vertraten, daß die Kleberproteide im Samen präexistieren. Die Versuche von OSBORNE und VORHEES haben gezeigt, daß ein vom Gliadin durch Alkoholextraktion befreites Mehl keinen Kleber mehr zu bilden vermag; andererseits bildete auch Gliadin, mit Maisstärke gemischt, keinen kleberhaltigen Teig. Setzt man aber Gliadin zu Mehl zu, so wird ein viel zäherer Teig als sonst aus dem Mehl erhalten, und man kann das zugesetzte Gliadin wieder vollständig im Kleber auffinden. Diese Versuche können wohl beweisen, daß das Gliadin zur Kleber-

1) GÜNSBERG, Journ. prakt. Chem., Bd. LXXXV, p. 213; OSBORNE bei GRIESSMAYER, l. c., p. 127. — 2) M. O'BRIEN, Ann. of Bot., Vol. IX, p. 172 (1895). — 3) MORISHIMA, Arch. exp. Path., Bd. XLI, p. 345 (1898). — 4) KOSSEL u. KUTSCHER, Zeitschr. phys. Chem., Bd. XXXI, p. 212 (1900). — 5) KUTSCHER, Zeitschr. phys. Chem., Bd. XXXVIII, p. 133 (1903). — 6) TH. WEYL u. BISCHOFF, Ber. chem. Ges., Bd. XIII, p. 367 (1880). — 7) W. JOHANNSEN, Chem. Centr., 1888, Bd. II, p. 1369; Bot. Centr., Bd. XXXIX, p. 22 (1889); Compt. rend., Carlsberg, Tome II, Heft 5, p. 199 (1888). — 8) BALLAND, Compt. rend., Tome CXVI, p. 202 (1893).

bildung allein nicht hinreicht, doch wird die Enzymtheorie dadurch weder widerlegt noch bestätigt.

Die Aleuronzellen der Gramineensamen werden übrigens, wie MEYER¹⁾ und JOHANNSEN besonders nachgewiesen haben, nur fälschlich „Kleberzellen“ genannt, nachdem sie keine Spur Kleberproteide enthalten, sondern letztere nur im Mehleidosperm enthalten sind.

CHITTENDEN und OSBORNE²⁾ isolierten aus Mais, das in warmem verdünnten Alkohol lösliche Zein, einen C-reichen Eiweißstoff (55,4 Proz. C), welcher bei der Hydrolyse viel Leucin, Glutaminsäure und Tyrosin gab. Als Maisin haben DONARD und LABBÉ³⁾ ebenfalls alkohollösliche Proteide aus Mais beschrieben, welche sie durch Amylalkoholextraktion gewannen; doch ist es noch zweifelhaft, inwieweit es sich um präexistierende Eiweißstoffe handelt. Die Benennung „Maisin“ wäre besser vermieden worden, nachdem OSBORNE bereits ein das Maisedestin begleitendes Globulin aus Mais als „Maysin“ beschrieben hat. Weizen- und Roggengliadin scheinen nach OSBORNE identisch zu sein. OSBORNE'S Gliadin ist leicht löslich in 70—80-proz. Alkohol, löslich in sehr verdünnten Säuren und Alkalien, und daraus durch Neutralisation fällbar; mit destilliertem Wasser eine opalescente Flüssigkeit bildend. Nach TELLER⁴⁾ ist das Gliadin auch in Kochsalzlösungen etwas löslich. Roggen und Weizen liefern etwa 4 Proz. Gliadin. Das alkohollösliche Protein der Gerste hat abweichende Eigenschaften, und wurde von OSBORNE⁵⁾ als „Hordein“ beschrieben. Als Analysenzahlen gab OSBORNE für

Weizengliadin	52,72 %	C 6,86 %	H 17,66 %	N 1,14 %	S 21,62 %	O
Roggengliadin	52,75	6,84	17,72	1,21	21,48	
Weizenglutenin	52,34	6,83	17,49	1,08	22,26	
Hordein	54,29	6,80	17,21	0,83	20,87	

Über Kleberbestimmung in verschiedenen Getreidesorten hat FLEURENT⁶⁾ zahlreiche Angaben gemacht. Nach VANDELDELDE und LEPPERRE⁷⁾ kann man auch durch Kneten eines Teiges (25 g Wasser, 50 g Mehl) aus Mehl in strömendem Wasser das Produkt bis zur Gewichtskonstanz auswaschen und dann trocknen und wägen. Dieses Verfahren mag allerdings nur für gewisse praktische Zwecke größeren Wert haben, FLEURENT fand in 100 g Mehl aus

Roggen	8,26 g Kleber
Mais	10,63 „ „
Reis	7,86 „ „
Gerste	13,82 „ „
Buchweizen	7,26 „ „

Über Differenzen im Klebergehalte des Getreides nach Korngröße, Rasse, Düngung etc. sind die Angaben von BESELER und MAERCKER⁸⁾, sowie von GATELLIER und L'HOTE⁹⁾ zu vergleichen.

1) A. MEYER, Just bot. Jahresber., 1887, Bd. II, p. 557. — 2) R. H. CHITTENDEN u. OSBORNE, Ber. chem. Ges., Bd. XXV, p. 92 u. 436 (1892); OSBORNE, Journ. Amer. chem. Soc., Vol. XIX, p. 525 (1897). — 3) DONARD u. LABBÉ, Compt. rend., Tome CXXXV, p. 744 (1902); Tome CXXXVII, p. 264 (1903). — 4) G. L. TELLER, Chem. Centr., 1897, Bd. I, p. 390. — 5) OSBORNE, Journ. Amer. chem. soc., Vol. XVII, p. 539 (1895). — 6) E. FLEURENT, Compt. rend., Tome CXXIII, p. 327 (1896); Tome CXXVI, p. 1374 (1898); Tome CXXXIII, p. 944 (1901); Chem. Centr., 1903, Bd. I, p. 849. — 7) A. VANDELDELDE und LEPPERRE, Chem. Centr., 1902, Bd. I, p. 71. — 8) A. BESELER u. A. MAERCKER, Just bot. Jahresber., 1887, Bd. I, p. 159. — 9) E. GATELLIER u. L. L'HOTE, Compt. rend., Tome CVIII, p. 859, 1018, 1064 (1889); J. KÖNIG u. P. RINTELEN, Zeitschr. Untersuch. Nahr.- u. Genussm., Bd. VIII, p. 401 (1904).

Albumosen hat OSBORNE bei seinen Untersuchungen insbesondere in verschiedenen Samen weit verbreitet nachgewiesen, doch stets in geringer Menge: dieselben dürften zum größten Teile nicht präformiert vorkommen, sondern bei der Präparation entstanden sein. Über die Unterscheidung von den an Albumosen erinnernden Ghadinen sind die Angaben von OSBORNE zu vergleichen¹⁾. In sehr geringer Menge fand MACK²⁾ einen als echtes Pepton anzusprechenden Eiweißstoff in ruhenden Samen von *Lupinus luteus*. Ältere Angaben über Pepton oder Albumosen in Samen sind zweifelhaft.

Über die Spaltungsprodukte, welche bei der Hydrolyse von Samenproteinen erhalten werden, wurde größtenteils schon gelegentlich der Darlegung der allgemeinen Chemie der pflanzlichen Eiweißstoffe berichtet. CHITTENDEN und HARTWELL³⁾, sowie NEUMEISTER⁴⁾ untersuchten die peptischen und tryptischen Verdauungsprodukte der Phytovitelline. Pepsin spaltet die Reserveproteide der Samen leicht. Die entstehenden Albumosen wurden von NEUMEISTER als Vitellosen bezeichnet. Die Säurehydrolyse der Phytovitelline liefert viel Diaminosäuren [SCHULZE⁵⁾]. HAUSMANN⁶⁾ erhielt aus kristallisiertem Hanf-edestin 18,53 Proz. N. davon 10,25 Proz. Ammoniak-N, 38,15 Proz. Diamino-N und 54,99 Proz. Monamino-N. Bei dem Abbau des Legumin durch Barythydrat erhielt BLEUNARD⁷⁾ Tyrosin, Alanin, Aminovaleriansäure. Die bei der Hydrolyse von Edestin aus Cucurbita und Conglutin aus Lupinen auftretenden Aminosäuren hat SCHULZE⁸⁾ untersucht, jene aus Conglutin auch SIEGFRIED⁹⁾. Über die außerordentlich geringen Mengen von verschiedenen Aminosäuren und Diaminosäuren, welche sich in ungekeimten Samen frei vorfinden, sind die Angaben von SCHULZE und CASTORO¹⁰⁾ zu vergleichen.

Auch die Nukleoproteide der Samen waren Gegenstand einiger Untersuchungen. Genauer bekannt sind allerdings nur Spaltungsprodukte hiervon, und zwar einige Nukleinsäuren. Dieselben lassen sich reichlich aus Grasembryonen gewinnen, und OSBORNE¹¹⁾ konnte etwa ein Drittel der gesamten Nukleinsäuren aus (entfetteten) Weizenembryonen schon durch einfache Wasserextraktion gewinnen. PETIT¹²⁾ stellte ein Nukleinpräparat aus *Hordeum*-Embryonen dar. Dasselbe lieferte bei der Analyse folgende Zahlen: 43,18 Proz. C, 6,64 Proz. H, 12,86 Proz. N, 1,11 Proz. P, 6,2 Proz. Asche, 3,2 Proz. SiO₂, 0,195 Proz. Eisen. Es soll fast das gesamte Eisen des Gerstensamens in der Nukleinsäure gebunden vorkommen. Sehr eingehend hat OSBORNE die Nukleinsäure aus Weizenembryonen (Triticonukleinsäure) studiert, für die er die Formel $C_{41}H_{61}N_{16}P_4O_{31}$ aufstellt. Sie ist schwerer in Wasser löslich als tierische Nukleinsäuren, bildet leicht lösliche Alkalisalze und liefert bei der hydrolytischen Spaltung Adenin und Guanin, Ammoniak, Uracil; sie soll ferner

1) OSBORNE, Amer. chem. Journ., Vol. XIX, p. 236 (1897). — 2) W. R. MACK, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XLII, p. 259 (1904). Vgl. auch TH. BOKORNY, Pflüg. Arch., Bd. LXXX, p. 48 (1900). — 3) R. H. CHITTENDEN u. J. A. HARTWELL, Journ. of Physiol., Vol. XI, p. 434 (1890). — 4) R. NEUMEISTER, Zeitschr. Biolog., Bd. V, p. 402 (1887). — 5) E. SCHULZE, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXII, p. 435 (1896). — 6) W. HAUSMANN, ibid., Bd. XXIX, p. 136 (1900). — 7) A. BLEUNARD, Compt. rend., Tome XC, p. 1080 (1880). — 8) E. SCHULZE, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. IX, p. 63 (1885). — 9) M. SIEGFRIED, Ber. chem. Ges., Bd. XXIV, p. 419 (1891). — 10) E. SCHULZE u. N. CASTORO, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XLI, p. 455 (1904). — 11) TH. B. OSBORNE u. J. F. HARRIS, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXVI, p. 85 (1902). — 12) P. PETIT, Compt. rend., Tome CXV, p. 246; Tome CXVI, p. 995 (1892).

drei Pentosengruppen und keine Hexosengruppe enthalten. Wenn die gepulverten Embryonen nicht frisch verarbeitet wurden, war die Ausbeute an unveränderter Nukleinsäure eine bedeutend geringere. Außer dieser Nukleinsäure fanden OSBORNE und CAMPBELL¹⁾ im Weizenembryo noch Leukosin (10 Proz.), ein Globulin (5 Proz.) und zwei Proteosen (3 Proz.). Das Weizenleukosin dürfte vor allem im Embryo lokalisiert sein.

Über die Menge der in Samen enthaltenen Nukleoproteide hat man versucht, Aufschluß zu erhalten durch die Bestimmung des Stickstoffes, Phosphors und Schwefels in dem durch Pepsinsalzsäure „unverdaulichen“ Anteil des Materials. KLINKENBERG²⁾ führt folgende für verschiedene Futtermittel bestimmte Werte an:

	Gesamt-N	Cu fällbarer N in Proz. der Trockensubstanz	unverdaul. N	Nuklein-P
Mohnkuchen	6,226	5,822	0,706	0,0707
Sesamkuchen	6,331	6,234	0,406	0,0481
Sojabohne	6,296	5,696	0,270	—
Erdnußkuchen	7,575	7,231	0,345	0,0361
Coprakuchen	3,382	3,154	0,254	0,0335
Rapskuchen	5,302	4,625	0,677	0,0676
Baumwollsamenskuchen	6,714	6,423	0,583	0,0670
Reismehl	1,980	1,840	0,409	0,0402

STUTZER³⁾ gab folgende Zahlen:

	% Gesamt-N	Hiervon unverdaulich	Von 100 Teil. N unverdaul. N
Reisfuttermehl	2,106	0,326	15,6
Palmkuchen	2,520	0,378	15,0
Baumwollsaatkuchen	7,401	0,542	7,3
Kokoskuchen	3,549	0,294	8,2
Rapskuchen	5,443	0,550	10,2
Erdnuß	8,132	0,363	4,5
Lupine	7,839	0,066	0,8
Malzkeime	4,167	0,382	9,2
Steinnuß	0,619	0,082	13,3

AMTHOR⁴⁾ untersuchte das Nuklein der Vitissamen während der Reife der Beeren und fand:

	Ä. A. löslicher Phosphor	Mit verd. HCl extrahierb. Phosphor	Nuklein Phosphor
Am 6. September verhielt sich wie	1	:	9,4
„ 30. „ „ „	1	:	10
„ 30. Oktober „ „	1	:	9,4

wenn die in Äther-Alkohol lösliche Phosphormenge gleich 1 gesetzt wurde.

Gegen diese Methoden lassen sich natürlich gewichtige Einwände erheben, da weder die Nukleine durch Pepsin-HCl unangreifbar sein müssen, noch der gesamte P und N, den man als „unverdaulich“ bestimmt, aus Nukleoproteiden stammen muß. Übrigens zeigen sich in den angeführten Tabellen auch manche Widersprüche im Verhältnisse des unverdaulichen N und „Nukleinphosphor“.

1) TH. B. OSBORNE u. G. F. CAMPBELL, Journ. Americ. Chem. Soc., Vol. XXII, p. 379 (1900). — 2) W. KLINKENBERG, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. VI, p. 155 (1882). — 3) A. STUTZER, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XI, p. 207 (1887). — 4) C. AMTHOR, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. IX, p. 138 (1885).

§ 2.

Methodische und quantitative Ermittlungen.

Als das schonendste Verfahren zur Bestimmung der Reserveproteide in Samen darf wohl die Extraktion mit 10 Proz. Kochsalz bezeichnet werden, welche OSBORNE und seine Mitarbeiter verwendeten und auf Grund deren sie zahlreiche approximativ geltende quantitative Angaben lieferten. Dieses Verfahren, wie das ältere RITTHAUSENSche Verfahren (Ausziehen mit verdünnter Kalilauge und Fällen mit Essigsäure) wird in der Untersuchungspraxis, welcher wir die meisten zahlenmäßigen Ermittlungen über Samenproteide verdanken, nicht angewendet, sondern meist die von STUTZER¹⁾ herrührende Fällung der Eiweißstoffe aus dem Material mit Kupferhydroxyd.

1 g Substanz wird durch ein 1-mm-Sieb gebracht, in einem Becherglase mit 100 ccm Wasser zum Sieden erhitzt (bei stärkehaltigen Substanzen wird 10 Min. im Wasserbade erwärmt), sodann 0,3—0,4 g aufgeschlämmtes $\text{Cu}(\text{OH})_2$ zugesetzt. [Zur Herstellung des $\text{Cu}(\text{OH})_2$ löst man nach FASSBENDER²⁾ 100 g CuSO_4 in 5 Liter Wasser, setzt 2,5 ccm Glycerin zu, fällt mit einer genügenden Menge NaOH , welche man auf 1,5 Liter verdünnt hat; man läßt auf dem Filter abtropfen, verreibt hierauf in einer Schale mit Wasser (1 Liter Wasser + 5 ccm Glycerin) und wäscht das Alkali gänzlich aus.] Nach dem Erkalten wird filtriert und im ausgewaschenen Rückstande der N nach KJELDAHL bestimmt. Enthielt das Material viel Phosphor, so hat man vor dem Cu-Zusatze einige Kubikcentimeter Alaunlösung zuzufügen. Die in der Praxis (nach dem Vorschlage von HENNEBERG) übliche Berechnung des Eiweiß durch Multiplikation des erhaltenen N mit 6,25 hat die fehlerhafte Voraussetzung, daß die Samenproteide gerade 16 Proz. N enthalten. RITTHAUSEN³⁾ schlug auf Grund besserer Erfahrungen vor, bei der Analyse von Getreide und Hülsenfrüchten (18,2 Proz. N) den Faktor 5,7 zu benutzen, für Ölsamen 5,5.

Im Anschlusse folgt eine Reihe von Eiweißbestimmungen in Samen, welche allerdings meist nach der landläufigen Berechnung des „Rohprotein“ gewonnen sind, daher in ihrer Richtigkeit sehr schwanken, und im wissenschaftlichen Gebrauche nur mit Kritik und Vorsicht anzuwenden sind.

	Wasser- gehalt des Mater. %	Roh- protein %	Autor
Coniferae: <i>Picea excelsa</i>	7,82	18,67	JAHNE, Just botan. Jahresber., 1881, Bd. I, p. 44.
<i>Larix europaea</i>	·	7,41	} E. SCHULZE, Landw. Versuchst., 1901, p. 267.
<i>Pinus silvestris</i>	·	40,5	
„ <i>maritima</i>	·	22,4	
„ <i>Laricio</i>	9,66	16,95	JAHNE, l. c.

1) A. STUTZER, Journ. f. Landwirtsch., Bd. XXVIII, p. 103, 435 (1880); Bd. XXIX, p. 473; Ber. chem. Ges., Bd. XIII, p. 251 (1880); Zeitschr. physiol. Chem., Bd. IX, p. 211 (1885). Keine Bedeutung besitzt gegenwärtig mehr das Verfahren von BEHREND (1884) mit Ferriacetat. Ein Vergleich der Bestimmungsmethode mit Pb und Cu findet sich bei BÖHMER, Landw. Versuchst., Bd. XXVIII, p. 250. Vgl. ferner SCHULZE, Landw. Jahrb., Bd. VI, p. 157; Versuchst., Bd. XXIV, p. 358; SCHULZE u. BARBIERI, *ibid.*, Bd. XXVI, p. 213 (1881). — 2) G. FASSBENDER, Ber. chem. Ges., Bd. XIII, p. 1821 (1880). — 3) RITTHAUSEN, Landw. Versuchst., Bd. XLVII, p. 391 (1896). Vgl. auch E. SCHULZE, *ibid.*, Bd. XXXIII, p. 124 (1887).

	Wasser- gehalt des Mater. %/o	Ro- protein %o	Autor
Coniferae: Pinus Cembra	.	7,21	SCHULZE, l. c.
Pinus Cembra	.	3,52	„Legumin und Globulin“: SCHUPPE, Arch. Pharm., Bd. CCXVII, p. 460 (1880).
Torreya nucifera, geschält	.	7,69	KELLNER, Jahr. Agrik.-Chem., 1886, p. 357.
Palmae: Elaeis guineensis	.	9,18	KÖNIG, Zusamm. d. menschl. Nahr.- u. Genußm. (1889), p. 431 ff.
Cocos nucifera	.	10,31	
„ „	.	4,6	
Phoenix dactylifera	10,70	4,4	GEORGES, Journ. pharm. chim., (5), Bd. III, p. 632 (1881).
Phytalephas macrocarp.	.	7,31	FORMENTI, Chem. C., 1902, Bd. 11, p. 536.
Gramin.: Zea Mays	.	10,91	KÖNIG, l. c.
Zea Mays-Keime	11,79	11,57	MOSEK, Jahr. Agr.-Ch., 1878, p. 750.
Setaria italica	.	14,99	
Panicum crus corvi	.	10,52	KÖNIG, l. c.
„ miliaceum	.	12,13	
Sorghum halepense	.	9,50	
„ tataricum	.	10,77	
„ saccharatum	.	10,92	
„ vulgare	.	10,12	
Oryza sativa, enthülst	.	7,7	
„ „ glutinosa	.	7,75	
Avena sativa, Mehl	8,2—	13,1—	
	9,35	18,4	DYER, Chem. C., 1901, Bd. II, p. 238.
Triticum vulgare	.	13,9	KÖNIG, l. c.
„ „ Keim	.	35,24	FRANKFURT, Landw. Versuchst., Bd. XLVII, p. 449 (1896).
„ Spelta	.	13,67	KÖNIG, l. c.
„ monococcum	.	12,94	
Secale cereale	.	12,48	
„ „ Keim	.	42,12	NACHBAUR, Mon. f. Chem., Bd. III, p. 673 (1882).
Hordeum vulgare, geschält	.	12,56	KÖNIG, l. c.
Juncac.: Juncus bulbosus	7,98	15,89	STOREK, Jahr. Agr.-Ch., 1879, p. 340.
Zingib.: Amomum Melegueta	16,05	4,4	THRESH, Pharm. J. Tr., 1884, p. 798.
Jugland.: Juglans regia	.	16,99	KÖNIG, l. c.
Betul.: Betula alba	10,53	12,89	JAHNE, l. c.
Fagac.: Corylus Avellana	.	18,73	KÖNIG, l. c.
Fagus silvatica, geschält	.	26,81	
„ pennsylvanica	.	25,13	LA WAL, Jahr. Agr.-Ch., 1896, p. 306.
Castanea vesca, geschält	.	11,61	KÖNIG, l. c.
Quercus Robur, geschält	22,83	6,91	PETERMANN, Centr. Agrik.-Chem., 1878, p. 869.
Morac.: Ficus carica (Frucht)	.	1,8	MALERBA, Just Jahresber., 1881, Bd. I, p. 146.
Cannabis sativa	.	18,63	FRANKFURT, Versuchst., Bd. XLIII, p. 143 (1894).
Humulus japonicus	.	14,25	KELLNER, Jahresber. Agrik.-Chem., 1886, p. 357.
Polygon.: Fagopyrum escu- lentum, geschält	.	11,66	KÖNIG, l. c.
Chenopod.: Chenopodium album	.	15,29	BAUMERT u. HALPERN, Arch. Pharm., Bd. CCXXI, p. 648 (1893).
Chenopodium Quinoa	.	22,86	KÖNIG, l. c.
Beta vulgaris	11,0	12,4	PELLET u. LIEBSCHÜTZ, Compt. rend., Tome XC, p. 1363.
Caryophyll.: Spargula arvensis	10,1	13,94	LÖBE, Jahresber. Agrik.-Chem., 1890, p. 443.
Agrostemma Githago	.	18,9	ULBRICHT, Centr. Agrik.-Chem., 1880, p. 34.

	Wasser- gehalt des Mater. % ₁₀	Roh- protein % ₁₀	Autor
Nymph.: Nuphar luteum		7,08	W. GRÜNING, Ber. chem. Ges., Bd. XVI, p. 969 (1883).
Nymphaea alba		9,79	
Papav.: Papaver somniferum		24,09	PLODOWSKY, Just Jahresber., 1887, Bd. II, p. 522.
Crucifer.: Camelina sativa		25,93	KÖNIG, l. c.
Thlaspi arvense	7,58	22,28	Jahresber. Agr.-Chem., 1895, p. 375.
Brassica glauca Roxb.	5,14	22,0	
„ ramosa	6,14	22,44	
„ dichotoma	5,74	21,0	
„ juncea	6,16	24,63	
„ Napus	.	21,08	KÖNIG, l. c.
„ Rapa	.	22,23	
„ nigra	4,84	31,68	HASSALL, Arch. Pharm., Bd. CCX, p. 156 (1877).
Sinapis alba	9,32	28,37	PIESSE u. STANSELL, Jahresber. Agr.-Chem., 1881, p. 357.
Raphanus sativus	.	26,44	KÖNIG, l. c.
Rosac.: Mespilus germanica	38,42	2,55	BERSCH, Versuchst., Bd. XLVI, p. 471 (1895).
Pirus malus		19,8	KAROLL, Jahresber. Agrik.-Chem., 1878, p. 119.
Prunus Amygdalus	.	24,99	KÖNIG, l. c.
„ Persica, Kern	5,53	0,58	STOREK, Centr. Agr.-Chem., Bd. XII, p. 237 (1877).
„ domestica, Kern	10,96	0,31	
Legum.: Cassia occidentalis	11,09	15,31	MÖLLER, Chem. Centr., 1880, p. 539.
Gleditschia triacanthos	10,9	20,94	MOSER, Centr. Agr.-Ch., 1879, p. 388.
Lupinus luteus, geschält		44,8—52,3	SCHULZE, STEIGER, MAXWELL, Versuchst., Bd. XXXIX, p. 269 (1892).
	.	0,4—0,8 Nuklein:	
„ angustifolius	.	36,2	MERLIS, ib., Bd. XLVIII, p. 419 (1897).
„ hirsutus L.	.	31,54	
„ perennis L.	.	43,53	KÖNIG, l. c.
„ Cruikshankii Hook	.	47,13	
„ linifolius Roth	.	37,75	
„ Ternis Forsk.	.	37,75	
Robinia pseudoacacia	11,31	52,94	JAHNE, Just Jahr., 1881, Bd. I, p. 44.
Arachis hypogaea		32,66	KELLNER, Jahresber. Agrik.-Chem., 1886, p. 357.
Cicer arietinum	.	25,68	KÖNIG, l. c.
Lathyrus sativus	.	27,59	
Pisum arvense	.	26,29	Eiweiß 1,14 Nuklein
„ sativum	.	21,50	
Vicia sativa	.	25,26	„ 2,33 „
„ Faba	.	22,81	„ 1,91 „
„ monanthos	.	24,70	KÖNIG, l. c.
„ Ervilia	.	19,47	
Lens esculenta	.	29,59	
Glycine Soja	7,11	38,44	LIPSKY, Just, 1890, Bd. II, p. 420.
Canavalia incurva	.	25,55	KÖNIG, l. c.
Dolichos uniflorus	.	43,43	
„ umbellatus	.	25,66	BALLAND, Compt. r., Tome CXXXVI, p. 934 (1903).
„ Lablab	7,0	19,88	
„ sinensis	13,2	24,03	
Voandzeia subterranea		18,6	BALLAND, Compt. r., Tome CXXXII, p. 1061 (1901).
Cajanus indicus	8,5	16,1	BALLAND, Compt. r., Tome CXXXVI, p. 934 (1903).
Butea frondosa	6,62	9,12	WAEBER, Just bot. Jahr., 1886, Bd. II, p. 341.
Phaseolus lunatus	9,8	17,36	KÖNIG, l. c.
„ mungo	9,4	21,36	
„ vulgaris	8,5	16,11	
„ radiatus	.	21,36	
Linac.: Linum usitatissim.	.	21,87	

	Wasser- gehalt des Mater. %	Ro- protein % ₀	Aut or
Euphorb.: Euphorbia Lathyris	.	20,49	KÖNIG, l. c.
Ricinus communis	.	20,23	
Aleurites moluccana	.	22,72	
Acer.: Acer campestre	9,74	24,04	JAHNE, l. c.
Hippoc.: Aesculus Hippocast.	.	10,63	LOVES, Bot. Jahr., 1901, Bd. II, p. 61.
Malv.: Gossypium herbaceum, geschält	.	31,51	KÖNIG, l. c.
Sapindac.: Schleichera triju- ga W.	3,5	12	WYS. Zeitschr. physik. Ch., Bd. XXXI, p. 255 (1899).
Stercul.: Theobroma Cacao	.	7,94	H. COHN, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XX, p. 1 (1894).
Cola acuminata	11,59	10,92	CHODAT u. CHUIT, Just, 1888, Bd. I, p. 57.
„ „	13,35	5,91	UFFELMANN und BÖNNER, Zeitschr. angew. Chem., 1894, p. 710.
Theac.: Camellia japonica	.	9,07	KELLNER, Jahr. Agr.-Ch., 1886, p. 357.
Lecyth.: Bertholletia excelsa	.	16,45	KÖNIG, l. c.
Oenother.: Trapa natans	10,41	19,9	NEUMANN, Chem. Ztg., 1899, No. 3.
Flacourt.: Gynocardia odorata	.	23,87	HECKEL und SCHLAGDENHAUFFER, Journ. pharm. chim. (5), Tome XI, p. 359 (1885).
Oleaceae: Fraxinus excelsior	8,84	12,15	JAHNE, l. c.
Sapotac.: Illipe Malabrorum König.	.	8,0	VALENTA, Dingl. pol. Jour., Bd. CCLI, p. 461 (1884).
Palaquium oblongifolium Burek.	45	4,8	A. DE JONG u. W. TROMP DE HAAS, Chem. Ztg., Bd. XXVIII, p. 780, (1904).
Solanac.: Capsicum longum	.	19,06	v. BITTÖ, Versuchst., Bd. XLVI, p. 307 (1895).
„ „ annum	8,12	18,31	STROHNER, Chem. Centr., 1884, p. 577.
Labi.: Perilla ocyroides	.	22,76	KELLNER, l. c.
Lallemantia iberica	.	26,87	KÖNIG, l. c.
Pedal.: Sesamum orientale	.	21,48	
Plant.: Plantago lanceolata	13,08	12,88	KROCKER, Centr. Agr.-Chem., Bd. X, p. 208 (1880).
„ major	8,25	18,79	
Rubi.: Coffea Humblotiana	11,64	9,37	BERTRAND, Compt. r., Tome CXXXII, p. 161 (1901).
„ arabica	9,74	12,18	
Cucurb.: Cucurbita citrullus	.	6,0	E. BOTH, Just, 1890, Bd. II, p. 429.
Cucurbita Melo	.	7,0	
„ Pepo, geschält	7,08	28,0	H. STRAUSS, Chem. Ztg., Bd. XXVII, p. 527 (1903).
Telfairia pedata	.	19,63	Bot. Jahresber., 1892, Bd. II, p. 409.
Compos.: Xanthium strumar.	5,44	36,65	ZANDER, Ber. chem. Ges., Bd. XIV, p. 2587 (1881).
Guizotia oleifera	.	20,82	KÖNIG, l. c.
Madia sativa	.	20,72	
Helianthus annuus	.	24,06	FRANKFURT, Versuchst., Bd. XLIII, p. 143 (1894.)
„ indische Sam.	.	25,69	KELLNER, l. c.

Über die Verteilung der Proteinstoffe in quantitativer Richtung über die einzelnen Partien des Samens gibt eine Untersuchung von HOPKINS, SMITH und EAST¹⁾ für Zea Mays Aufschluß. Die erste der drei Analysen betrifft eine Maissorte von niederem, die zweite eine Sorte von mittlerem, die dritte eine Maissorte von hohem Eiweißgehalt.

¹⁾ C. G. HOPKINS, L. H. SMITH u. E. M. EAST, Journ. Americ. Chem. Soc., Bd. XXV, p. 1116 (1903).

	Anteil der Partien am Korngewicht in Proz.			Eiweißgehalt in Proz.		
	I	II	III	I	II	III
Spitzenkappe	1,20	1,46	1,62	7,36	8,83	4,64
Hülle	5,47	5,93	6,09	4,97	3,96	3,84
Hornige Schicht (Kleber)	7,75	5,12	9,86	19,21	22,50	24,58
Hornige Stärkeschicht	29,58	32,80	33,79	8,12	10,20	10,99
Bodenstärke	16,94	11,85	10,45	7,22	7,92	8,61
Spitzenstärke	10,03	5,91	6,23	6,10	7,68	7,29
Keim	9,59	11,53	11,93	19,91	19,80	19,56
Ganzes Korn	100,—	100,—	100,—	9,28	10,95	12,85

Dreiunddreißigstes Kapitel: Eiweißresorption bei der Samenkeimung und Eiweißregeneration im Keimling.

§ 1.

Der allgemeine Verlauf der Eiweißmobilisierung.

Nach den vorliegenden Erfahrungen darf man die Ansicht als berechtigt ansehen, daß die Mobilisierung der Reserveproteide im Samen während der Keimung des letzteren auf keinem anderen Wege erfolge, als die Eiweißresorption durch Pilze, Bakterien und bei der tierischen Verdauung; nämlich gleichfalls durch hydrolytische Spaltung des Reserve-eiweiß auf enzymatischem Wege mit nachfolgender neuerlicher Synthese von Proteinen aus den Eiweißspaltungsprodukten in der Keimpflanze selbst. Die einzelnen Phasen dieser Vorgänge sind äußerst ungleich gut bekannt, und der ganze Prozeß noch in vieler Hinsicht nicht hinreichend aufgeheilt. Ganz unbekannt scheinen die allerersten Produkte der Eiweißspaltung zu sein; relativ gut kennt man das Gemisch der hydrolytischen Endprodukte der Proteolyse bei der Keimung, besonders durch die vielen eingehenden analytischen Studien von E. SCHULZE und dessen Schülern; SCHULZE¹⁾ hat auch zuerst sich dahin geäußert, daß man aus theoretischen Gründen erwarten sollte, eine nahe Übereinstimmung dieser Produkte mit dem Hydratationsgemische anderer vollständiger Eiweißspaltungen zu finden. Da nun aber sehr rasch sekundäre Veränderungen verschiedener Spaltungsprodukte erfolgen und anscheinend Vorgänge, die bereits in den Komplex der Eiweißregeneration gehören, unmittelbar an die Hydrolyse der Reserveproteide sich anschließen, wird das Bild in so tiefgehender Weise verändert und getrübt, daß es noch nicht möglich war, das Schicksal und die Bedeutung der einzelnen Intermediärprodukte hinreichend aufzuklären.

Natürlich ist die Zahl, welche man jeweilig in den einzelnen Keimungsstadien (wenn der Prozeß unter normalen Lebensbedingungen verläuft) für den Eiweißverlust findet, eine Resultante aus dem Gesamtverlust an Reserveproteiden und dem bereits neugebildeten Protein. Durch geeignete Bedingungen, wie andauernde Verdunklung, läßt sich die Eiweißregeneration erfahrungsgemäß hemmen (auf die Ursachen wird

1) E. SCHULZE, Landw. Jahrb., 1885, p. 713.

später einzugehen sein); wir wissen jedoch nicht, wie weitgehend die Folgen der Lichtentziehung für den Gesamtkomplex der Eiweißregeneration sind; jedenfalls stimmt das vorhandene Aminosäurengemisch in verdunkelten Keimlingen nicht überein mit dem künstlich aus dem Reserveprotein zu erhaltenden tryptischen Verdauungsgemische.

In methodischer Hinsicht wird man zu Versuchen über den Verlauf der Eiweißresorption bei der Samenkeimung Samen bevorzugen, welche ein relativ sehr großes Nährgewebe und einen kleinen Embryo besitzen, um Fehler durch den Eiweißgehalt des letzteren zu vermeiden. Als SCHULZE und FLECHSIG¹⁾ verschiedene Samen im Dunklen auf Sägemehl keimen ließen, erhielten sie in drei Keimungsstadien folgende Zahlen für Stickstoff in Prozenten des Gesamt-N.

Eiweiß N	Ungekeimt In essig- saurem Alkohol lösli. N			Dieselben N-Verbindungen in den 3 Keimungsstadien:								
	Amid N	In essig- saurem Alkohol lösli. N		I			II			III		
Erbsen	86,44	11,62	1,94	58,33	30,34	11,33	62,04	26,90	11,06	70,90	16,98	5,12
Bohnen	87,94	10,70	1,36	70,66	21,29	8,05	63,42	23,53	13,05	83,76	11,44	4,80
Lupine	83,92	14,89	1,19	53,73	40,05	6,22	55,29	30,13	14,58	73,13	20,56	6,31
Roggen	77,13	17,02	5,85	63,47	26,94	9,59	69,06	19,28	11,66	—	—	—
Hafer	89,67	2,18	8,15	72,77	17,33	9,90	71,21	13,64	15,15	—	—	—
Gerste	88,08	9,33	2,59	75,12	16,27	8,61	69,63	22,43	7,94	—	—	—
Weizen	86,79	10,12	3,09	80,08	13,15	6,77	73,05	20,31	6,64	—	—	—

Bei den reserveproteidreichen Leguminosensamen liegt demnach der minimale Eiweißwert im Keimungsverlauf merklich niedriger, als bei den Gräsern. Bei den Leguminosen machen die Amide schließlich 50—70 Proz. des Gesamt-N der Keimpflanzen aus, und Asparagin kann nach SCHULZE²⁾ bis 30 Proz. der Trockensubstanz betragen. Da Asparagin 21,24 Proz. N und (nach OSBORNE) Conglutin 17,99 Proz. N enthält, so entsprechen im N-Gehalte 84,68 Teile Asparagin 100 Teilen Conglutin, bei N-ärmeren Eiweißstoffen noch mehr als 100. SCHULZE, URICH und UMLAUFT³⁾ untersuchten die Keimung von *Lupinus luteus* im Dunkeln; die erste Untersuchung wurde nach 8 Tagen Keimung vorgenommen (I), bis dahin betrug der Trockensubstanzverlust 12,64 Proz.; die Keimungsperiode II war nach 13 Tagen erreicht (Substanzverlust bis dahin 18,31 Proz.). In 100 Teilen geschälten Materials waren enthalten:

In Wasser unlöslich:	Ungekeimte Samen	I.	Differenz	II.	Differenz
Conglutin	40,32	21,40	— 18,92	10,25	— 11,15
Löslich:					
Albumin	1,50	3,53	+ 2,03	1,41	— 2,12
Conglutin	3,25	—	— 3,25	—	—
Asparagin	—	9,78	+ 9,78	18,22	+ 8,44
Aminosäuren	13,58	27,08	+ 13,50	24,54	— 2,54

und andere N-haltige Stoffe.

Somit wurden 25,42 Proz. des vorhanden gewesenen Conglutin als tiefstes Minus gefunden; von den 45,07 Gewichtsprozenten Eiweiß im ungekeimten Samen waren nach 12 Keimungstagen 11,66 vorhanden. Das gebildete Asparagin enthielt allein 63,5 Proz. des N des nicht

1) E. SCHULZE u. E. FLECHSIG, Landw. Versuchst., 1885, p. 137. — 2) E. SCHULZE, Landw. Jahrb., Bd. IX, p. 12 (1880). — 3) E. SCHULZE, W. UMLAUFT u. A. URICH, Landw. Jahrb., Bd. V, p. 521 (1876).

mehr vorhandenen Conglutin. In weiteren Untersuchungen fand SCHULZE¹⁾ bei der Keimung von *Lupinus luteus* im Dunklen (18—20° C) folgende Zahlen:

	Ungekeimt	4 Tage	7 Tage	12 Tage	15 Tage	Keimungszeit
Eiweiß Proz.	51,0	44,44	31,88	16,0	11,56	
darin N	8,16	7,11	5,10	2,56	1,85	

Er berechnete daraus einen Eiweißverlust von

	innen	4	7	12	15 Tagen
pro 100 Teile Samentrockensubstanz:		9,09	23,14	37,93	42,02
pro 100 Teile des ursprünglichen Eiweiß:		17,8	45,4	74,4	82,4

Von dem N des verschwundenen Eiweiß fand SCHULZE (trotz der damals noch unentwickelten Methodik) über 30 Proz. wieder.

MERLIS²⁾ erzog *Lupinus angustifolius* im Dunkeln auf Gazeetzen in Wasser und fand in 2 bis 2½-wöchentlichen Keimlingen 12,15 Proz. Eiweiß, 25,17 Proz. Asparagin, 2,12 Proz. Nuklein (u. a. unverdauliche Proteide) gegen 36,18 Proz. Eiweiß, 0,0 Proz. Asparagin und 0,88 Proz. Nuklein in den ungekeimten Samen. Der Proteinzerfall nahm bis zum 9. Tage zu und wurde dann langsamer, das Asparagin vermehrte sich rasch bis zum 12. Tage, und nahm noch bis zum 15. Tage zu, als die Eiweißmenge schon gleich blieb.

A. BEYER³⁾ untersuchte die Keimung von *L. luteus* in reinem Sande am Licht. Nach Verlauf der ersten Keimungsperiode waren die Kotyledonen noch in der Samenschale; Hypokotyl + Wurzel 1—1½ Zoll lang. Nach Ablauf von Periode II waren alle Kotyledonen hervorgebrochen und ergrünend; Keime 2—3 Zoll lang. Die Samenschale wurde mitanalysiert. 1000 Stück bei 100° getrocknete Samen enthielten in Grammen:

	I				II		
	Ungekeimt	Kotyled.	Hypokot.	Wurzel	Kotyled.	Hypokot.	Wurzel
Protein	49,075	44,250	1,491	0,540	40,263	1,806	1,028
Asparagin	—	—	0,521	0,224	0,965	0,977	0,670
Gesamt-N	7,852	7,080	0,348	0,134	6,646	0,496	0,306

Danach stieg das Minus an Protein in den Kotyledonen bis auf 17,96 Proz. der Anfangsmenge.

PRIANISCHNIKOFF⁴⁾ fand bei *Vicia sativa* im Dunklen:

	100 g Samen enthielten	Die Keimpflanzen enthielten in g	
	Gramm	nach 20 Tagen	nach 40 Tagen
Protein	28,5	10,60	8,86
Asparagin	—	7,86	9,92
andere Aminosäuren	—	10,19	10,57
organische Basen	2,25	2,62	1,50

Die Eiweißmenge sank somit um 68,91 Proz. der Anfangsmenge.

ANDRÉ⁵⁾ lieferte für Bohnen (in Ackerboden gesäet) analoge Daten von Licht- und Dunkelpflanzen. Letztere hatten nach einem Monat 49 Proz. Trockengewichtsprozente verloren, das Reserveprotein war

1) SCHULZE, Landw. Jahrb., 1878, p. 411. — 2) M. MERLIS, Landw. Versuchst., Bd. XLVIII, p. 419 (1897). — 3) A. BEYER, Landw. Versuchst., Bd. IX, p. 168. — 4) PRIANISCHNIKOFF, Landw. Versuchst., Bd. XLVI, p. 467 (1896). Vgl. auch SCHULZE, ibid., Bd. XXXIX, p. 294 (1891). — 5) G. ANDRÉ, Compt. rend., Tome CXXXIV, p. 995 (1902); ibid., Tome CXXX, p. 728 (1900).

gänzlich verschwunden, und der N des wasserlöslichen Rückstandes betrug 83,5 Proz. des Gesamtstickstoffes.

Die Gerste wurde hinsichtlich ihres Keimungsstoffwechsels mehrfach untersucht, doch sind die analytischen Daten des Proteinzerfalls noch nicht mit hinreichender Gründlichkeit ermittelt. Die Zunahme des wasserlöslichen Stickstoffes während der Keimung von Hordeum verfolgte BEHREND¹⁾; $\frac{1}{4}$ der angeführten Zahlen ist etwa Amid-N, $\frac{3}{4}$ Eiweiß-N. In Prozenten der Trockensubstanz enthielt an wasserlöslichem N:

	Ungekeimt	Quellreif	4-tägige	7-tägige	9-tägige Keimung
Böhmische Gerste	1,490	0,217	0,277	0,528	1,029
Saalgerste	1,838	0,272	0,284	0,579	1,002
Mährische Gerste	1,627	0,263	0,333	0,776	1,627
Ungarische Gerste	2,290	0,185	0,327	0,695	1,106

Bei der Quellung ging 3,4—5,2 Proz. des Gesamt-N durch Auslaugen verloren. Nach SYBEL²⁾ enthält der Blattkeim der Gerste in Proz. der Trockensubstanz 2,21 Proz. „Albumin und Legumin“, 1,02 Proz. „Peptone“, 6,38 Proz. „Amide etc.“, 19,65 Proz. wasserunlösliches Eiweiß; der Wurzelkeim 0,92 Proz. „Albumin und Legumin“, 0,75 Proz. „Peptone“, 13,54 Proz. Amide und 13,97 Proz. unlösliches Protein.

Von großer Bedeutung sind die Untersuchungen von OSBORNE und CAMPBELL³⁾ über die ersten Veränderungen der Proteide der Gerste während der Keimung. Dieselben haben ergeben, daß ohne tieferen hydrolytischen Eiweißzerfall die Samenproteide zunächst durchgreifende Veränderungen aufweisen. Das Ergebnis dieser Untersuchungen ist aus der nachfolgenden Zusammenstellung in seinen Hauptzügen ersichtlich.

	Ungekeimte Gerste	Malz
In Wasser lösliche Proteide:	1) Leukosin, 0,3 Proz. der Samentrockensubstanz 2) Proteosen, eine oder mehrere, nicht getrennt erhalten, in geringer Menge.	1) Leukosin wird unverändert in etwas vermehrter Menge wiedergefunden. 2a) Heteroproteose 2b) Deuteroproteose Beide nur in geringer Menge
In Kochsalz lösliche Proteide:	3) Edestin in geringer Menge	3a) Bynedestin, vom Edestin gänzlich verschieden. Bildet 60 Proz. aller Malzproteide.
In 75-proz. Alkohol lösliche Proteide:	4) Hordein, mit RITTHAUSENS Mucedin identisch (54,29 Proz. C) 4 Proz. des Samens	4a) Bynin mit 55 Proz. C. Neu aufgetretenes Kleberprotein, 1,25 Proz. des Malzes.

1) P. BEHREND, Stoffumsatz bei der Malzbereitung; Programm Hohenheim, 1884; Just Jahresber., 1886, Bd. I, p. 72. Sonst hierüber noch STEIN, Landw. Versuchstat., Bd. III, p. 93 (1861); BALLAND, Bot. Jahresber., 1883, Bd. I, p. 40. Auch HILGER, u. A. VAN DER BECKE, Arch. Hyg., Bd. X, p. 477 (1890). — 2) J. E. SYBEL, Botan. Jahresber., 1890, Bd. I, p. 44. — 3) TH. OSBORNE u. G. CAMPBELL, Journ. Amer. chem. soc., Vol. XVIII, p. 542 (1896); GRIESSMAYER, Proteide (1900), p. 174.

In Wasser, Salz-	Betragen 42 Proz. des	3,8 Proz. solcher Pro-
lösungen und in Al-	Gesamt-N, 4,5 Proz.	teide
kohol unlösl. Proteide:	Mehles	
Die Gesamtsumme	10,75 Prz. Proteiden u. zw.	7,84 Proz. Proteiden u. zw.
beträgt demnach:	4,50 unlösl. Prot.	3,80 unlösl. Proteide
	4,00 Hordein	1,75 alkohollösliche,
	2,25 { 0,30 Albumin	hiervon 1,25 Proz.
	1,95 Edestin +	Bynin
	Proteose	2,79 in Kochsalz lös-
		liche Proteide

Im Malz sind somit die Proteide um 28,07 Proz. des Gesamteiweiß im ungekeimten Korn vermindert.

Sehr interessant ist das Auftreten eines neuen edestinartigen Eiweißstoffes, des Bynedestin, welches mit konzentriertem NaCl nicht fällbar ist, mit MgSO₄ nur teilweise aussalzbar ist und auch bei 100° noch nicht völlig koaguliert; es ist erheblich N-ärmer und C-reicher als Edestin und dürfte vielleicht durch sehr geringe Hydrolyse aus dem Edestin entstehen.

Gerstenedestin	50,88 Proz. C	6,65 Proz. H	18,10 Proz. N	24,37 Proz. S + O
Bynedestin	53,19	6,69	15,68	1,25 + 23,19 Proz. S + O

Auch das Bynin ist stickstoffärmer als das Hordein:

	% C	% H	% N	% S	% O
Hordein	54,29	6,80	17,21	0,83	20,87
Bynin	55,03	6,67	16,26	0,84	21,50

Ob bei der Bildung des Bynedestin und Bynin daneben Albumosenkomplexe entstehen, ist nicht bekannt. Im Mobilisierungsprozesse der Gerstenproteide bei der Keimung finden wir demnach, daß sich

die unlöslichen Proteide vermindern um 15,56 Proz.

die alkohollösl. „ „ 31,25 „

die NaCl-lösl. „ „ vermehren „ 19,54 „

für *Helianthus annuus* hat endlich FRANKFURT¹⁾ folgende Daten gegeben:

	Eiweiß %	Nuklein	Asparagin u. Glutamin
Geschälte ungekeimte Samen	24,06	0,96	—
Etiolierte Keimlinge	15,0	4,56	4,05

Mikroskopisch läßt sich die Lösung der Reserveproteide an den Aleuronkörnern und deren Kristallen und Globoiden leicht verfolgen. Bei *Strychnos* verschwinden die Aleuronkörner zuerst, früher als die Reserv cellulose [TSCHIRCH²⁾]. Bereits erwähnt wurde KRITZLERS³⁾ Beobachtung, daß in lange aufbewahrten Samen die Löslichkeit der Aleuronkörner in 10 Proz. NaCl stark abnimmt (besonders deutlich bei *Myristica surinamensis*) und vielleicht hängt das Eintreten der Keimungsunfähigkeit mit solchen Veränderungen teilweise zusammen.

Die Lösung der Reserveproteide fand auch in den interessanten Versuchen von PURIEWITSCH⁴⁾ über die selbsttätige Entleerung der

1) S. FRANKFURT, Landw. Versuchst., Bd. XLIII, p. 143 (1894). — 2) A. TSCHIRCH, Arch. Pharm., Bd. CCXXVIII, p. 203 (1890). — 3) H. KRITZLER, Untersuch. üb. d. Aleuronkörner (Bonn 1900), p. 67. — 4) K. PURIEWITSCH, Jahrb. wiss. Bot., Bd. XXXI, p. 1 (1898).

Reservestoffbehälter Berücksichtigung. Bei *Lupinus albus* konnte in der Flüssigkeit, in welche das an den Kotyledonen befestigte als Ableitungsvorrichtung dienende Gipssäulchen eintauchte, ziemlich viel Asparagin nachgewiesen werden.

Der „unverdauliche Stickstoff“, welchen man hauptsächlich auf Nuklein zu beziehen pflegt, nimmt, wie schon einige oben angeführte Daten zeigen, bei der Keimung stetig zu. PRIANISCHNIKOFF¹⁾ gab allerdings für *Vicia sativa* zuerst eine Abnahme, dann eine unbedeutende Zunahme des „unverdaulichen N“ an. PALLADIN²⁾ konstatierte für die Keimung im Dunklen bei *Triticum* und *Lupinus* eine stete Zunahme des unverdaulichen Stickstoffes (mg in 100 Keimlingen):

<i>Triticum</i> :	Gequoll. Körner	3 Tg.	6 Tg.	9 Tg.	11 Tg.	14 Tg.
verdaulicher N	61,9		48,8			44,9
unverdaulicher N { a)	5,0	5,2	9,0	12,1	—	
b)	—	—	6,6	9,1	—	10,2
<i>Lupinus</i> :	Gequollen	nach 3	7	10	14	Keimungstagen
verdaulicher N	—	796,0	476,2	194,1		170,4
unverdaulicher N	27,6	25,3	26,7	26,5		27,2

Worauf diese Differenzen zwischen Gräsern und Leguminosen beruhen, ist schwer zu sagen, nachdem der „unverdauliche N“ keine einheitliche Zusammensetzung haben dürfte und der Anteil des Nuklein daran nicht immer derselbe sein muß.

Schon aus den älteren Versuchen von SCHULZE, dann jenen von MERLIS und besonders auch aus den Untersuchungen von PRIANISCHNIKOFF³⁾ ergab sich, daß die Proteinverminderung bei der Keimung allmählich beginnt, dann eine namhafte Geschwindigkeit zeigt, so daß am 8. bis 10. Keimungstage 10—12 Proz. der Gesamteiweißmenge binnen 24 Stunden verschwinden, und sich schließlich wieder mehr und mehr verlangsamt. Wovon der Verlauf der Zerfallskurve bestimmt wird, ist exakt noch nicht erforscht. Daß die Temperatur auf die Form dieser Vorgangskurve großen Einfluß hat, konnte PRIANISCHNIKOFF⁴⁾ zeigen, welcher den Nachweis führte, daß es hier ein „Temperaturoptimum“ nicht gibt, sondern bis zur Tötungstemperatur ähnlich wie bei der Atmung ein Ansteigen der Verminderungsgeschwindigkeit des Eiweiß mit der Temperatur zu konstatieren ist. Erbsenkeimlinge zeigten binnen 8 Tagen:

	bei 22,5 ° C	28 ° C	35—36 ° C
Minus an Eiweiß	14,01	20,28	22,00
Asparaginvermehrung	0,40	3,06	4,85

Daß man bei Ätherisierung von Keimpflanzen keinen so großen Ausfall in den Reserveproteiden während der Keimung findet, hat ZALESKI⁵⁾ für *Lupinus angustifolius* gezeigt, dies dürfte, wenn man aus den Beobachtungen ZALESKIS über Verstärkung der Eiweißregeneration an ätherisierten Keimlingen bei künstlicher Kohlenhydratzufuhr gegenüber normalen Pflanzen der entsprechende Rückschluß erlaubt ist, möglicher-

1) PRIANISCHNIKOFF, Landw. Versuchst., Bd. XLV, p. 253 (1894). — 2) W. PALLADIN, ref. Bot. Centr., Bd. LXVII, p. 79 (1896). Auch Rev. gén. Bot., Tome VIII, p. 228 (1896). — 3) D. PRIANISCHNIKOFF, Landw. Versuchst. (1899), Bd. LII. — 4) PRIANISCHNIKOFF, Ber. botan. Ges., Bd. XVIII, p. 285 (1900). — 5) W. ZALESKI, Ber. botan. Ges., Bd. XVIII, p. 292 (1900).

weise auf eine Förderung der Eiweißregeneration zurückzuführen sein. Bei Koffeindarreichung fand hingegen ZALESKI die Verminderung des Reserveproteins energischer vor sich gehend, als normal. Terpene hemmen den Eiweißzerfall in der Keimung [LESCHTSCH¹⁾]. Die Wirkung von Sauerstoffabschluß auf den Prozeß der Eiweißverminderung in keimenden Samen ist noch nicht untersucht. Wohl sind aber Versuche PALLADINS²⁾ an grünen und etiolierten zwei Wochen alten abgeschnittenen Weizenkeimlingen vorhanden, welche zeigen, daß die Eiweißverminderung unter bestimmten Bedingungen (Abwesenheit von Amiden und Kohlenhydraten) schon nach dem ersten Tage, auch im O-freien Raume bei diesen Objekten eine beträchtliche ist (8,2—14,4 Proz.): dabei wurde viel Tyrosin und Leucin, aber wenig Asparagin gebildet.

§ 2.

Proteolytische Enzyme in keimenden Samen.

Bereits 1874 gab GORUP BESANEZ³⁾ die Existenz eiweißlösender Enzyme für Hanf- und Leinsamen, sowie für gekeimte Gerste an, und fand das Glycerinextrakt aus diesen Objekten befähigt, Fibrinflöckchen zu lösen; in der Digestionsflüssigkeit war eine rote Biuretreaktion zu erzielen. Bei anderen Objekten (ungekeimte Gerste, Mandel, Pinie, Lupine) konnte ein positives Resultat nicht erhalten werden. Auch VAN DER HARST⁴⁾ berichtete über die Auffindung eines pepsinartig wirksamen Enzyms in Bohnenkeimlingen; doch konnte KRAUCH⁵⁾ diese Befunde nicht bestätigen. Später erneuerten JOHANNSEN⁶⁾ für das ruhende Weizenkorn. GREEN⁷⁾ für die Lupinuskotyledonen und Ricinuskeimlinge die Reihe positiver Befunde. GREEN wies in der Digestionsflüssigkeit (Glycerinextrakt aus Kotyledonen von *Lupinus hirsutus*) nach der Fibrinlösung Leucin und Tyrosin nach; er fand die beste Wirkung bei 40° C und bei schwach saurer Reaktion (0,2 Proz. HCl). Im ruhenden Samen existiert diesem Autor zufolge ein Proenzym, welches durch Säurewirkung leicht in das proteolytische Enzym überzuführen ist. Späterhin benützte NEUMEISTER⁸⁾ zum Nachweise proteolytischer Enzyme in einer Reihe von Objekten die Speicherung des Enzyms in Fibrinflöckchen; er ließ frisches Fibrin einige Zeit im Keimlingssaft liegen, und brachte die imprägnierten Flöckchen in 0,8-proz. Oxalsäure. Da in einer Anzahl von Fällen das Resultat ein negatives war und auch FRANKFURT⁹⁾ diese Ergebnisse nicht in allen Punkten bestätigen konnte, so scheint diese Methode nicht immer zuverlässige Ergebnisse zu liefern. FERMI und BUSCAGLIONI¹⁰⁾ wiesen Enzyme in keimenden Samen mit ihrer Karbolgelatinemethode nach. Man begann auch die BUCHNERSche Preß-

1) M. LESCHTSCH, Ber. bot. Ges., Bd. XXI, p. 425 (1903). — 2) W. PALLADIN, Ber. bot. Ges., Bd. VI, p. 205, 296 (1888); Bot. Centr., Bd. XXXIX, p. 23 (1889). — 3) GORUP BESANEZ u. H. WILL, Ber. chem. Ges., Bd. VII, p. 1478 (1874); GORUP BESANEZ, *ibid.*, Bd. VIII, p. 1510 (1875). — 4) L. J. VAN DER HARST, Bot. Jahresber., 1876, Bd. II, p. 867; Biedermanns Centr., 1878, p. 582. — 5) C. KRAUCH, Landw. Versuchst., Bd. XXIII, p. 77 (1879); Bd. XXVII, p. 383 (1882). — 6) W. JOHANNSEN, Bot. Jahresber., 1886, Bd. I, p. 134. — 7) J. R. GREEN, Phil. Trans. Roy. Soc., Vol. CLXXVIII, p. 39 (1887); Proc. Roy. Soc., Vol. XLI, p. 466 (1886); Vol. XLVII, p. 146 (1890); Vol. XLVIII, p. 370 (1891). — 8) R. NEUMEISTER, Zeitschr. Biolog., Bd. XXX, p. 447 (1894). — 9) S. FRANKFURT, Landw. Versuchst., Bd. XLVII, p. 466 (1896). — 10) Ch. FERMI u. BUSCAGLIONI, Centr. Bakt. (II), Bd. V, p. 24 (1899).

saftmethode anzuwenden, womit es GERET und HAHN¹⁾ gelang, im Lupinuskeimling proteolytisches Enzym zu konstatieren. Schließlich wurde die autolytische Methodik angewendet. SOAVE²⁾ fand bei chloroformierten keimenden Samen Eiweißhydrolyse und schloß daraus auf die Gegenwart proteolytischer Enzyme, und BUTKEWITSCH³⁾ gelang es, durch Digestion des gepulverten Keimlingmaterials unter Thymolzusatz in Lupinus, Faba und Ricinuskeimlingen proteolytisches Enzym nachzuweisen, welches im Einklange mit früheren Beobachtungen bei Gegenwart geringer Mengen organischer Säuren am besten wirkte. Schon 0,2 Proz. HCl, andererseits auch 0,1 Proz. Na₂CO₃ waren hemmend. Kleine Dosen Blausäure schienen die Enzymwirkung zu fördern. Beim Digestionsgemische aus Lupinus angustifolius dauerte die Proteolyse 12 Tage, wobei etwa 24 Proz. des vorhandenen Eiweiß verschwanden. Wenn man die gepulverten Keimlinge mit Glycerin extrahiert und das Glycerinextrakt mit Alkohol füllt, so erhält man nach BUTKEWITSCH ein auf Conglutin wirksames Enzympräparat, welches in den Versuchen dieses Autors binnen 7 Tagen etwa 32 Proz. des zugesetzten Conglutin in nicht koagulable N-haltige Stoffe zerlegte; darunter konnte Leucin, Tyrosin, nicht jedoch Asparagin nachgewiesen werden. Ob BUTKEWITSCH die optimalen Bedingungen beim Studium der Enzymwirkung bereits innegehalten hat, ist mir zweifelhaft, jedenfalls hat er aber in einer Reihe von Fällen ein tryptisches Keimlingsenzym sicher nachgewiesen.

Größte Aufmerksamkeit wurde ferner dem proteolytischen Enzym der keimenden Gerste geschenkt, mit dem sich MICHEL⁴⁾ 1883 bereits befaßte, nachdem GORUP BESANEZ von den ersten Angaben gemacht hatte. LASZCZYNSKI wie LOÉ⁵⁾ konnten später nur negative Ergebnisse erzielen, während FERNBACH und HUBERT⁶⁾ ein Gelatine verflüssigendes Enzym im Malze dadurch sicher nachwiesen, daß sie die proteolytische Wirkung des CHAMBERLAND-Filtrates darlegten, und auch aus diesem Filtrat die wirksame Substanz durch Alkoholfällung niederschlugen. WINDISCH und SCHELLHORN⁷⁾ bestätigten die proteolytische Wirkung des Malzauszuges, sowie die Möglichkeit nach der WITTICHschen Methode ein Enzympräparat hieraus darzustellen. Auch das Malzenzym wirkt am besten in schwach saurer Lösung, wie WEIS⁸⁾ und LINTNER⁹⁾ gezeigt haben, während WINDISCH eine Förderung durch sehr schwach alkalische Reaktion wie bei Trypsin angenommen hatte. Die Bezeichnung „Peptase“, welche für das proteolytische Malzenzym gewählt wurde, trifft insofern nicht recht zu, als es sich nach den Feststellungen von WINDISCH und WEIS un-leugbar um ein Amidosäuren abspaltendes Enzym handelt; die Meinung LINTNERS, daß eine tryptische Eiweißspaltung durch das Malzenzym nicht

1) L. GERET u. M. HAHN, Ber. chem. Ges., Bd. XXXI, p. 2335 (1898). — 2) M. SOAVE, Staz. sperim., Vol. XXXII, p. 553 (1899). — 3) Wl. BUTKEWITSCH, Ber. bot. Ges., Bd. XVIII, p. 185 (1900); Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXII, p. 1 (1901). — 4) MICHEL, Flora 1883, p. 360. — 5) B. DE VERBNO LASZCZYNSKI, Zeitschr. ges. Brauwes., Bd. XXII, p. 71, 83, 140 (1899); W. LOÉ, ibid., Bd. XXII, p. 212 (1899). — 6) A. FERNBACH u. L. HUBERT, Compt. rend., Tome CXXX, p. 1783; CXXXI, p. 293 (1900); P. PETIT u. G. LABOURASSE, ibid., Tome CXXXI, p. 349 (1900); V. HARLAY, ibid., p. 623 (1900). — 7) W. WINDISCH u. SCHELLHORN, Wochenschr. f. Brauerei, 1900, Heft 24—29; WINDISCH, ibid., Bd. XIX, p. 698 (1902). — 8) FR. WEIS, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXI, p. 79 (1900); Zeitschr. ges. Brauw., Bd. XXVI, p. 301 ff. (1902); Compt. rend., Labor. Carlsberg, Tome V, Heft 3 (1903), p. 133. Dort auch frühere noch unveröffentlichte Befunde von KJELDHAL: Ph. SCHIDROWITZ, Chem. Centr., 1904, Bd. I, p. 105; Centr. Bakt. (II), Bd. XII, p. 471 (1904). — 9) J. C. LINTNER, Zeitschr. ges. Bauwes., Bd. XXV, p. 365 (1902).

anzunehmen sei, ist jedenfalls nicht im Einklange mit den sonst angegebenen Tatsachen. Ob es richtig ist, mit WEIS im Malz eine „Pep-tase“ und eine „Tryptase“ zu unterscheiden, ist derzeit nicht mit Sicherheit anzunehmen¹⁾.

Erwähnt seien ferner Befunde der Untersuchungen von WEIS, welche darauf hindeuten, daß ein Klebergerinnung erzeugendes Enzym im Malz vorliegen könnte; wenn WEIS dieses Enzym als „Lab“ bezeichnet, so ist dem wohl kaum beizupflichten.

In der zitierten Arbeit von WEIS finden sich auch zahlreiche Angaben über die Abhängigkeit der Malzenzymwirkung von der Temperatur, Fermentkonzentration und Eiweißkonzentration, und über fördernde und hemmende Zusatzstoffe. Im ungekeimten Gerstenkorn scheint nach WEIS ein Proenzym vorzukommen. Während der Keimung konnte WEIS die ersten 3 Tage hindurch keine proteolytische Wirkung finden; erst am 4. Tage trat sie sehr stark auf und erreichte am 6. Tage ihr Maximum. Wo das Enzym im Samen gebildet wird, ließ sich bisher noch nicht eruieren. Beim Eintritte lebhafter Proteolyse zeigen sich an den Aleuronzellen noch keine Veränderungen, sondern es verlieren die Aleuronkörner nach BROWN und MORRIS²⁾ erst ihre regelmäßige Form und werden durchsichtig, wenn der Blattkeim 4—5 mm lang geworden ist. Die Stärkekörner werden jedenfalls viel früher aufgelöst.

Eine vollständige Untersuchung der durch die proteolytischen Keimlingsenzyme gelieferten Spaltungsprodukte ist aber noch in keinem Falle geliefert worden. WEIS fand, daß die Spaltung bis zu Albumosen und Peptonen durch das Malzenzym relativ schnell vor sich geht, während der weitere Prozeß langsamen Verlauf hat. Danach würde das Malzenzym in der Mitte stehen zwischen Pepsinwirkung und Pankreas-trypsinwirkung, sich aber eher der letzteren in seinem Effekte nähern.

Übrigens ist auch für die besser gekannten proteolytischen Pflanzenenzyme: das von WITTMACK, WURTZ und BOUCHUT zuerst genauer untersuchte Enzym der Frucht von *Carica Papaya*, welches als „Papayotin“ im Handel ist³⁾, noch weniger für das Bromelin⁴⁾ der Ananasfrucht und andere Enzyme (bei *Cucumis utilissima*⁵⁾, *Anagallis*⁶⁾, Taumellolech⁷⁾ etc.) die chemische Wirkung erst ungenau bekannt. Es bestehen beim Papayotin zahlreiche Widersprüche hinsichtlich der fördernden Wirkung durch Säuren und Alkalien⁸⁾, auch wurde durch MENDEL⁹⁾ noch in jüngster Zeit behauptet, daß die Wirkung des Papayotin auf Eiweiß ganz anders verlaufe, als die Trypsinwirkung, während EMMERLING¹⁰⁾ meint, daß die Papayotin- und Trypsinwirkung wesentlich in ihren Endprodukten übereinstimmen; doch fand EMMERLING sehr erhebliche Mengen von Albumosen und Pepton durch Papayaenzym gebildet.

1) Vgl. hierzu auch BOKORNY, Pflüg. Arch., Bd. XC, p. 94 (1902). Die Angaben von A. NILSON (Journ. Amer. chem. soc., 1904, p. 289) über Keimungsproteolyse sind unkritisch. — 2) BROWN u. MORRIS, Journ. chem. soc., Tome LVII, p. 458 (1890). — 3) Papaindarstellung: FR. DAVIS, Pharm. Journ. Tr., Tome LIII, p. 207 (1893). — 4) Über Bromelin: CHITTENDEN, Journ. of Phys., Vol. XV, p. 249 (1883); KAYSER, Ann. Inst. Pasteur, Tome V (1891). — 5) GREEN, Ann. of Bot., Vol. VI, p. 195 (1892). — 6) Proteolytisches Enzym in *Anagallis arvensis*: G. DACCOMO u. TOMMASOLI, Chem. Centr., 1892, Bd. II, p. 532. — 7) Taumellolechenzym: M. JAVILLIER, Compt. rend., Tome CXXXVI, p. 1013 (1903). — 8) Vgl. RIDEAL, Pharm. Journ. Tr., Tome LIV, p. 189 (1894); MARTIN, Journ. of Phys., Vol. V, p. 220. — 9) L. B. MENDEL u. P. UNDERBILL, Centr. Physiol., 1901, p. 689; Botan. Centr., Bd. XCII, p. 62 (1903). — 10) O. EMMERLING, Ber. chem. Ges., Bd. XXXV, p. 695 (1902).

Gänzlich unbekannt ist die Rolle der anscheinend bei Phanerogamen weit verbreitet vorkommenden Milchkasein labenden Enzyme, wie sie von SH. LEA¹⁾ in *Withania coagulans*, von SAVILLIER²⁾ in sehr vielen krautigen Teilen von Pflanzen aus verschiedenen Familien (Taumelolch, Anthriscus, Lamium, Capsella, Plantago, Philadelphus, Medicago, Geranium, Ranunculus) gefunden wurden.

§ 3.

Die Abbauprodukte der Reserveproteide bei der Keimung von Samen.

Obgleich wir nach den vorliegenden immerhin bereits in größerer Zahl vorhandenen und übereinstimmenden Berichten an dem Vorhandensein proteolytischer Enzyme in keimenden Samen kaum zweifeln dürfen, so stößt doch ein Vergleich der in etiolierten Keimpflanzen auf Kosten des Reserveprotein gebildeten Produkte mit denjenigen Substanzen, welche bei künstlicher Proteolyse durch Säuren oder Enzyme erhalten werden, auf die größten Differenzen. Darüber haben ausgedehnte Erfahrungen von E. SCHULZE und dessen Mitarbeitern, sowie seitens anderer Forscher hinreichende Beweise geliefert. Wir wissen ferner bereits, daß die Zusammensetzung des Gemisches der Abbaustoffe wesentlich eine andere wird, wenn die Keimlinge nicht unter normalen Bedingungen erhalten werden. Die massenhafte Ablagerung von Asparagin kann in den Leguminosenkeimlingen nach PALLADIN unterbleiben, wenn die Pflanzen unter Abschluß von Sauerstoff gehalten werden; es treten hierfür Leucin und Tyrosin auf. Ob dem immer so ist, ist zweifelhaft, da CLAUSEN³⁾, sowie ZIEGENBEIN auch in Wasserstoffatmosphäre reichlich Asparaginbildung beobachtet haben. Nach SUZUKI⁴⁾ soll aber bei etiolierter Gerste und Soja die Eiweißspaltung wohl bei Sauerstoffabschluß erfolgen, das Asparagin aber nur bei Gegenwart von O eine Zunahme erfahren.

BERTEL⁵⁾ konnte in einer im hiesigen Laboratorinm ausgeführten Studie zeigen, daß bei *Lupinus albus* in Sauerstoffentziehung oder Narkose reichliche Tyrosinmengen in den Zellen des Wurzelhalses abgelagert werden, wie man sie sonst nicht findet. Diese Vorkommnisse wird man, wie ich glaube, derzeit konform den Ausführungen von SCHULZE⁶⁾ kaum anders deuten können, als daß die in lebenden Keimlingen in bestimmtem Falle vorhandenen Stickstoffverbindungen nicht unmittelbar durch die Eiweißhydrolyse geliefert sind, sondern die Zusammensetzung dieser Gruppierung der N-Substanzen ebenso mitbestimmt wird durch den unmittelbar sich anschließenden Verbrauch der primären Zerfallsprodukte sowie durch deren verschiedenfache Veränderungen und Umsetzungen. Dabei hat man an die Wirkung von desamidierenden, CO₂-abspaltenden,

1) SHERIDAN LEA, Journ. pharm. chim. (5), Bd. XI, p. 563 (1885). — 2) M. SAVILLIER, Compt. rend., Tome CXXXIV, p. 1373 (1902). — 3) CLAUSEN, Landw. Jahrb., Bd. XIX, p. 915 (1890). Auch SCHULZE, *ibid.*, Bd. XXI, p. 105 (1892); ZIEGENBEIN, Jahrb. wiss. Bot., Bd. XXV, p. 564 (1893). — 4) SUZUKI, Bull. Agr. Coll. Tokyo, Vol. IV, p. 351 (1902); Landw. Jahrb., Bd. XXX, p. 287 (1901); vgl. auch BUTKEWITSCH, cit. v. PRIANISCHNIKOFF, Ber. bot. Ges., Bd. XXII, p. 43 (1904). — 5) R. BERTEL, Ber. bot. Ges., Bd. XX, p. 454 (1902). — 6) E. SCHULZE, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXIV, p. 70; Bd. XXVI, p. 411 (1898); Bd. XXX, p. 241 (1900); Ber. bot. Ges., Bd. XVIII, p. 36 (1900); SCHULZE und CASTORO, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXVIII, p. 199 (1903).

oxydierenden und reduzierenden Enzymen zu denken, welche nach Bildung der Eiweißspaltungsprodukte dieselben unmittelbar verändern können.

Man darf daher nicht erwarten, selbst in Autolysenversuchen, jemals die hydrolytischen Endprodukte der Eiweißspaltung völlig unverändert wiederzufinden, da stets Enzyme zugegen sind, welche Aminosäuren etc. weiter verändern können. Ein schönes Beispiel liefert der von BERTEL näher verfolgte Tyrosinabbau in Lupinuskeimlingen, wobei sich feststellen läßt, wie die an chloroformierten Keimpflanzen massenhaft vorhandenen Tyrosinablagerungen beim längeren Aufbewahren der Pflanzen unter Bildung von Homogentisinsäure allmählich verschwinden, und wie die Tyrosinablagerung an normalen Dunkelpflanzen nur deshalb nicht zustande kommt, weil die Umwandlung zu Homogentisinsäure und zu deren Oxydationsprodukten einen dauernden Tyrosinverbrauch unterhält.

Ohne Rücksichtnahme auf die an die Eiweißhydrolyse sich unmittelbar anschließenden Prozesse läßt sich demnach der Eiweißabbau in Keimlingen nicht verstehen. Leider wissen wir noch viel zu wenig von dem Schicksale, dem die primären Hydratationsprodukte, wahrscheinlich oft ungemein rasch verfallen. Beim Festhalten dieser Vorstellungen wird man aber auch stets den Fall im Auge behalten müssen, daß nicht jede Aminosäure, welche aus chemischen Gründen ein primäres Eiweißspaltungsprodukt sein kann, auch wirklich ganz oder partiell als primäres Produkt aufzufassen ist. Wir haben im Asparagin ein relativ deutliches Beispiel dafür, daß es in Keimpflanzen auch sekundär gebildete Aminosäuren gibt.

Die Reihe der in Keimpflanzen vorhandenen und noch aufzusuchenden Eiweißderivate durchlaufend, werfen wir zunächst die Frage auf, ob es gelingt, in Keimlingen Albumosen und Peptone nachzuweisen. Daß OSBORNE und CAMPBELL häufig in ruhenden Samen kleine Mengen von Proteosen aufgefunden haben, von denen nicht sicher steht, ob sie nicht durch die vorgenommenen Operationen erst abgespalten wurden, habe ich schon erwähnt. Auch die Angabe von LEMPORT¹⁾ über Peptonvorkommen in süßen Mandeln ist fraglich. Nachforschungen über die Bildung von Proteosen und Pepton bei der Keimung haben bereits GRIESSMAYER²⁾, SCHULZE und BARBIERI³⁾ und SZYMANSKI⁴⁾ angestellt und über positive Resultate berichtet, wogegen KRAUCH⁵⁾, sowie WILFARTH⁶⁾ vergebens diese Stoffe suchten. Es lassen sich diese älteren Angaben, als aus einer wenig vorgeschrittenen Periode der Eiweißchemie stammend, wohl nur mit großer Vorsicht verwerten; in späterer Zeit berichtete nur NEUMEISTER⁷⁾ über gelungene Versuche in Keimlingen gewisse Mengen mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ nicht aussalzbarer, rote Biuretreaktion gebender Substanzen, also demnach echter Peptone nachzuweisen. Daß Proteosen und Peptone in der Pflanze keine große Rolle als intermediäre Produkte beim Eiweißzerfall spielen, scheint auch aus den Mitteilungen BOKORNYS⁸⁾ hervorzugehen. Doch ist zu bedenken, daß noch viel zu wenig genauere Untersuchungen hierüber vorliegen.

1) E. LEMPORT, Chem. Centr., 1897, Bd. II, p. 979. — 2) V. GRIESSMAYER, Ber. chem. Ges., Bd. X, p. 617 (1877). — 3) E. SCHULZE u. BARBIERI, Journ. Landw., 1881, Bd. XXIX, p. 255; SCHULZE, Landw. Jahrb., 1883, p. 909. — 4) F. SZYMANSKI, Mon. Chem., Bd. V, p. 667; Landw. Versuchst., Bd. XXXII, p. 389; Ber. chem. Ges., Bd. XVIII, p. 492, 1371 (1885). — 5) KRAUCH, Versuchst., Bd. XXIII, p. 77; Bd. XXVII, p. 383. — 6) WILFARTH, zit. bei SCHULZE, Versuchst., Bd. XXXIII, p. 126. — 7) R. NEUMEISTER, Zeitschr. Biolog., Bd. XXX, N. F., Bd. XII, p. 447 (1894). — 8) Th. BOKORNY, Pflüg. Arch., Bd. LXXX, p. 48 (1900).

Die bezüglich der Aminosäuren von Keimlingen meiner Meinung nach leitenden Prinzipien wurden schon im obigen dargelegt. Es folgt daraus, daß die von E. SCHULZE¹⁾ zuerst aufgestellte Forderung, daß die Eiweißspaltung bei der Keimung dieselben primären Produkte liefern müsse, wie die künstliche Hydrolyse, wenigstens praktisch nie nachgewiesen werden kann, da sich sofort sekundäre Prozesse der verschiedensten Art, die fast gar nicht exakt erforscht sind, anschließen. Der erste Schritt zur Erklärung dieser verwickelten Verhältnisse darf wohl in der Feststellung von PFEFFER²⁾ gesehen werden, daß die oft gewaltige Anhäufung von Asparagin in Dunkelkeimlingen damit zusammenhängt, daß den Pflanzen nicht genügend Kohlenhydrate zur Eiweißregeneration zur Verfügung stehen, und ihnen das Licht als Mittel zur Beschaffung derselben fehlt. Demgegenüber war es kein glücklicher Griff, daß einst SCHULZE³⁾ die (in neuerer Zeit jedoch von ihm selbst zu Gunsten einer zutreffenderen Ansicht aufgegebene) Anschauung vertrat, daß das Asparagin sich deswegen anhäufe, weil es langsamer als andere Aminoverbindungen bei der Eiweißregeneration verbraucht werde. Die Asparaginanhäufung im Dunklen zeigt uns, wie sehr äußere Bedingungen die Zusammensetzungen des Komplexes der Aminoverbindungen in Keimlingen beherrschen, worauf bereits hingewiesen wurde. SCHULZE⁴⁾ verdanken wir auch interessante Untersuchungen darüber, wie das Aminosäuregemisch in Keimpflanzen verschiedenen Alters beschaffen ist, wobei allerdings zu bedenken ist, daß kleinere Quantitäten einzelner Stoffe erst durch vervollkommnete Methoden sich vielleicht hätten nachweisen lassen.

SCHULZE und CASTORO fanden in ungekeimten Samen nur geringe Mengen von Amino- und Diaminosäuren. An Arginin wurde aber in *Lupinus luteus* doch 0,36 Proz. gefunden. 6—7 Tage alte *Vicia sativa* enthielt im Freien erzogen: Tyrosin, Lencin, Histidin, Lysin, Arginin (0,23 Proz.), Asparagin (1,84 Proz.). Verdunkelte Pflanzen boten fast den gleichen Befund. 3½ Wochen alte etioliierte Pflanzen enthielten kein Tyrosin, jedoch Phenylalanin, Aminovaleriansäure, Leucin, Histidin, Lysin, kein Arginin; Guanidin, 12,4 Proz. Asparagin, Glutamin. 6—7-tägiges *Pisum sativum* (etioliiert) enthielt: Tyrosin, Leucin, Phenylalanin, Histidin, Lysin und Arginin. 6-tägige *Lupinus albus* etioliiert: Asparagin, Leucin, Tyrosin, 0,3 Proz. Arginin, Histidin; 6-tägige weiße Lupine im Freien: Tyrosin, Leucin, Aminovaleriansäure, Arginin, Lysin, Histidin. Im ganzen enthielten 2—3-wöchentliche Keimlinge Leucin, viel Asparagin, kein Tyrosin.

Die oft namhaften Differenzen des Aminosäuregemisches im Extrakt von Keimlingen verschiedener Pflanzen müssen dem Gesagten zufolge nicht allein von einer differenten Natur der Reserveproteide herrühren, sondern werden in ihrem Vorkommen auch von Verschiedenheiten der sekundär sich anschließenden Vorgänge bestimmt, was möglicherweise für den Endeffekt besonders ausschlaggebend wirkt. Ich halte es demnach

1) E. SCHULZE, Bot. Ztg., 1879, p. 213; Landw. Jahrb., Bd. IX, p. 1 (1880); Biedermanns Centr., 1880, p. 907 und spätere Veröffentlichungen dieses Forschers. — 2) W. PFEFFER, Jahrb. wiss. Bot., Bd. VIII, p. 548 (1872). — 3) E. SCHULZE, Landw. Jahrb., Bd. VII, p. 411 (1878); Bd. IX, p. 1 (1880), selbst noch Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXII, p. 433 (1894). — 4) E. SCHULZE, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXX, p. 241 (1900). Ferner SCHULZE u. N. CASTORO, *ibid.*, Bd. XXXVIII, p. 199 (1903).

keinesfalls für nötig, mit manchen Forschern¹⁾ anzunehmen, daß die primäre Aufspaltung des Eiweiß nach total verschiedenen Richtungen verlaufen kann und die einzelnen Produkte der Spaltung aus diesem Grunde nicht immer gleich ausfallen. Überdies lassen sich derartige Anschauungen mit den gut begründeten Hypothesen der modernen Eiweißchemie schwer in Einklang zu bringen.

Die einzelnen, bisher in Keimlingen nachgewiesenen Aminosäuren sind folgende:

1. Phenylalanin wurde von SCHULZE und BARBIERI²⁾ in den Achsenorganen, weniger in den Kotyledonen von *Lupinus luteus* 1881 zuerst aufgefunden, späterhin auch in *Lupinus albus*³⁾, *Soja hispida*⁴⁾, *Vicia sativa*⁵⁾, *Phaseolus*⁶⁾ und *Cucurbitakeimlingen*⁷⁾ von SCHULZE und seinen Mitarbeitern konstatiert. Es handelt sich um die l-drehende optisch aktive Modifikation dieser racemischen Verbindung. Der Nachweis wird nach den p. 19 angeführten Methoden am besten geführt. Die Phenylalaninkupferverbindung hat 16,15 Proz. Cu; sie kristallisiert aus der Lösung des Phenylalanin mit $\text{Cu}(\text{OH})_2$ aus. Bei der trockenen Destillation entsteht Phenyläthylamin; mit Chromsäuregemisch erhitzt gibt das Phenylalanin Benzaldehydgeruch⁸⁾. Nach SCHULZE⁹⁾ sollen etiolierte Keimlinge der weißen Lupine mehr Phenylalanin liefern als grüne Pflanzen. Die Mengen dieser Aminosäure sind jedoch stets gering gefunden worden, und sehr kleine Quantitäten von Phenylalanin sind bisher wahrscheinlich vielfach übersehen worden. Über das weitere Schicksal des Phenylalanin in Keimpflanzen vergleiche weiter unten.

2. Tyrosin: von GORUP BESANEZ⁹⁾ zuerst aus *Viciakeimlingen* dargestellt. Es ist augenscheinlich in Keimlingen allgemein in variabler Menge vorhanden: in *Cucurbitakeimlingen*¹⁰⁾, *Lupinus luteus* etioliert und belichtet¹¹⁾, *Lupinus albus*¹²⁾ wurde es ausdrücklich angegeben; ferner

1) Vgl. W. PFEFFER, Pflanzenphysiologie, 2. Aufl., Bd. I, p. 464 (1897). PRANISCHNIKOW, Landw. Versuchst., Bd. XLVI, p. 450 (1896) ließ es unentschieden, ob echte Eiweißhydrolyse bei der Keimung stattfindet. Ob allerdings die fermentative Eiweißhydrolyse stets ganz vollständig alle „Polypeptide“ in einfache Aminosäuren aufspalten muß, ist fraglich, und sogar durch die neuesten Erfahrungen unwahrscheinlich gemacht, so daß bis zu einem gewissen Grade die Ansicht berechtigt ist, daß nicht alle Hydrolysen gleich verlaufen müssen. Eine eigentümliche Auffassung der sekundären Asparaginbildung, für welche sich zwingende Gründe aber nicht geben lassen, hat LOEW (Jahresber. Agrik.-Chem., 1889, p. 113; vgl. auch SCHULZE, Landw. Jahrb., Bd. XXI, p. 105 (1892)) geäußert. Wenig begründet sind ferner die Ansichten bei J. STOKLASA, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXV, p. 398. — 2) E. SCHULZE u. BARBIERI, Ber. chem. Ges., Bd. XIV, p. 1785 (1881). Ferner SCHULZE, Landw. Jahrb., Bd. XII, p. 909 (1884); SCHULZE u. BARBIERI, Journ. prakt. Chem., Bd. XXVII, p. 337 (1883) (Über Darstellung); SCHULZE, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XI, p. 201 (1887). — 3) SCHULZE, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XX, p. 306 (1894); Bd. XXII, p. 422 (1896); SCHULZE u. N. CASTORO, *ibid.*, Bd. XXXVIII, p. 199 (1903); N. J. WASSILJEFF, Landw. Versuchst., Bd. LV, p. 45 (1901). — 4) SCHULZE, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XII, p. 405 (1888). — 5) SCHULZE, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XVII, p. 208 (1892). — 6) A. MENOZZI, Rendic. Linc., Vol. IV (1), p. 149 (1888). — 7) SCHULZE, Ber. chem. Ges., Bd. XVI, p. 1711 (1883). — 8) Über verschiedene Eigenschaften des Phenylalanin noch: SCHULZE, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. IX, p. 85; SCHULZE u. WINTERSTEIN, *ibid.*, Bd. XXXV, p. 307 (1902); E. FISCHER, Ber. chem. Ges., Bd. XXXIII, p. 2385 (1900); SÖRENSEN, Compt. rend., Lab. Carlsberg, Tome VI, Heft 1 (1903). — 9) GORUP BESANEZ, Ber. chem. Ges., Bd. X, p. 781 (1877). — 10) SCHULZE u. BARBIERI, Ber. chem. Ges., Bd. XI, p. 710, 1233 (1878); Landw. Jahrb., Bd. VII, p. 431. — 11) E. SCHULZE, Ber. chem. Ges., Bd. XII, p. 1924 (1879); Journ. prakt. Chem., Bd. XXVII, p. 337 (1883); Landw. Jahrb., Bd. XII, p. 909 (1884); F. MEUNIER, Annal. agron., Tome VI, p. 275 (1880). — 12) WASSILJEFF, l. c.; E. SCHULZE, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXX, p. 277; Ber. bot. Ges., Bd. XXI, p. 65 (1903); SCHULZE u. CASTORO, l. c.; BERTEL, l. c.

ist sein Vorkommen bekannt in Dahlia [anscheinend in allen Teilen sehr reichlich¹⁾], im Saft der Hollunderbeeren²⁾ und im Wiesenklees³⁾, wenn wir auch die Angaben bezüglich erwachsener Pflanzen hier kurz einschalten. SCHULZE und BARBIERI erhielten aus 50—60 g trockener Kürbiskeimlinge (entsprechend 1 kg Frischsubstanz) 0,15 g Tyrosin. Die auffällig verschieden lautenden Berichte von SCHULZE⁴⁾, BELZUNG⁵⁾, BERTEL über gefundene Tyrosinquantitäten dürften in dem speziell durch den letztgenannten Autor dargelegten raschen Übergehen des Tyrosins in anderweitige Produkte (zunächst Homogentisinsäure, Ammoniak und Kohlensäure) verständlicher werden, da ja bisher nicht darauf geachtet wurde, bestimmte Bedingungen der Kultur der Keimlinge genau einzuhalten und anzugeben. Tyrosin ist relativ leicht zu erkennen und aufzufinden; es fällt aus dem wässrigen Dekokt des Materials beim Erkalten zum Teil aus, und kann nach HOFMEISTER⁶⁾ aus ammoniakalischem Weingeist leicht in schönen charakteristischen Nadelgarben erhalten werden; es gibt ferner die MILLONsche Reaktion, mit welcher die von HOFFMANN und L. MEYER angegebene Probe wesentlich zusammenfällt. Weiteres bezüglich der Eigenschaften des Tyrosins vergleiche p. 20.

Aminovaleriansäure wurde von SCHULZE⁷⁾ in der gelben Lupine aufgefunden, später von MENOZZI⁸⁾ in Phaseolus, durch SCHULZE in Vicia⁹⁾, Lupinus albus¹⁰⁾ und angustifolius¹¹⁾. In Cucurbita konnte sie SCHULZE¹²⁾ nicht nachweisen. Die Aminovaleriansäurekupferverbindung scheidet sich nicht wie die analoge Leucinverbindung beim Erhitzen mit Kupferacetat aus, sondern nur aus konzentrierten Lösungen der Aminosäure beim Sättigen mit $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Ihr Cu-Gehalt ist 21,41 Proz. Die Aminovaleriansäure aus Keimlingen ist hinsichtlich ihrer Konstitution noch näher aufzuklären; vielleicht handelt es sich um die Isovaleriansäure. Diese Aminosäure wurde stets nur in sehr kleiner Menge gefunden. Etiolierte Lupinen enthalten hiervon nach SCHULZE und CASTORO mehr als grüne Keimpflänzchen.

4. Leucin wurde in nicht unerheblicher Menge zuerst von GORUP BESANEZ¹³⁾ in Wickenkeimlingen gefunden, während es im ruhenden Viciasamen fehlt; GORUP zeigte auch die Identität von Leucin mit dem „Chenopodin“ von REINSCH¹⁴⁾. In Vicia wurde das Leucin in der Folge von zahlreichen Forschern¹⁵⁾ gefunden, in grünen wie in etiolierten Keimlingen. In den letzteren vermehrt es sich so, daß SCHULZE¹⁶⁾ aus

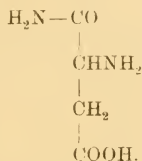
1) J. BORODIN, Bot. Ztg., 1882, p. 590. — 2) TOLLENS, Verhandl. Ges. Naturforsch. Hamburg, 1901, Bd. II, 1, p. 165. SACK und TOLLENS Ber. chem. Ges., Bd. XXXVII, p. 4115 (1904). — 3) ORLOFF, Chem. Centr., 1897, Bd. I, p. 1234. — 4) SCHULZE, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XX, p. 306 (1894). — 5) E. BELZUNG, Annal. sc. nat. (7), Tome XV, p. 203 (1892). — 6) F. HOFMEISTER, Lieb. Ann., Bd. CLXXXIX, p. 16. Über Eigenschaften des Tyrosin aus Keimlingen auch SCHULZE u. WINTERSTEIN, Zeitschr. phys. Chem., Bd. XXXV, p. 308 (1902). — 7) E. SCHULZE, Landw. Jahrb., Bd. XII, p. 909 (1884); SCHULZE u. BARBIERI, Journ. prakt. Chem., Bd. XXVII, p. 337 (1883); SCHULZE u. WINTERSTEIN, l. c., p. 300, 312. — 8) A. MENOZZI, Ber. chem. Ges., Bd. XXI, p. 619 (1888). — 9) SCHULZE, Zeitschr. phys. Chem., Bd. XVII, p. 193, 208. — 10) SCHULZE, ibid., Bd. XX, p. 306 (1894); Bd. XXII, p. 423 (1896); SCHULZE u. CASTORO, l. c.; WASSILIEFF, l. c. — 11) SCHULZE, ibid., Bd. XXII, p. 411 (1896). — 12) SCHULZE, ibid., Bd. XII, p. 406 (1888). — 13) E. v. GORUP BESANEZ, Ber. chem. Ges., Bd. VII, p. 146, 569 (1874). — 14) REINSCH, Neues Jahrb. d. Pharm., Bd. XX, p. 268; Bd. XXI, p. 123; Bd. XXIII, p. 73; Bd. XXVII, p. 193. — 15) C. COSSA, Ber. chem. Ges., Bd. VIII, p. 1357 (1875); SCHULZE, Chem. Centr., 1896, Bd. I, p. 113; SCHULZE u. BARBIERI, Journ. prakt. Chem., Bd. XX, p. 385; Landw. Versuchst., Bd. XXIV, p. 167; SCHULZE, Zeitschr. phys. Chem., Bd. XVI, p. 193 (1892); SCHULZE u. WINTERSTEIN, l. c., p. 304. — 16) SCHULZE, Versuchst., Bd. XLVI, p. 383; PRIANISCHNIKOFF, ibid., Bd. XLV, p. 247.

6 Wochen alten Pflänzchen nur Leucin isolieren konnte. Auch *Lupinus luteus* kann sehr leucinreich werden¹⁾; *Lupinus albus* liefert ebenso Leucin²⁾, ferner *Cucurbita*³⁾, *Phaseolus*⁴⁾, *Ranunculus aquatilis*⁵⁾. Bei der Keimung von Gramineen vermiste MERCADANTE⁶⁾ Leucin, während BORODIN⁷⁾ von erwachsenen Paspalumbblättern Leucin angab. Über Erkennung des Leucin vgl. p. 21 und weiter unten sub „Methodisches“.

Von allen anderen einbasischen Aminosäuren, welche die künstlichen Eiweißhydrolysen liefern, wurde bisher noch keine in Keimpflanzen aufgefunden.

5. Asparaginsäure wurde relativ selten von Keimlingen abgegeben, so aus *Phaseolus* von MERCADANTE⁶⁾ und aus *Cucurbita* von SCHULZE und BARBIERI¹⁾, wahrscheinlich weil man meist an eine sekundäre Entstehung aus dem so verbreiteten und massenhaft vorkommenden Amid dieser Säure dachte, welche ja in der Tat sehr leicht, schon beim Kochen mit Wasser erfolgen kann.

6. Das Asparagin, welches bei keiner Eiweißhydrolyse bisher künstlich erhalten wurde, ist das Amid der Aminobornsteinsäure oder Asparaginsäure:



Die ersten Angaben von DELAVILLE¹⁰⁾ und ROBIQUET¹¹⁾ beziehen sich auf sein Vorkommen in Spargelschößlingen, das ihm den Namen verliehen hat. In Keimlingen fand es zuerst DESSAIGNES und CHAUTARD¹²⁾ (Papilionaceen) sowie LERMER (*Hordeum*). PASTEUR¹³⁾, ferner BOUSSINGAULT¹⁴⁾ und COSSA¹⁵⁾ konstatierten seine massenhafte Ansammlung in verdunkelten Keimlingen, eine Erscheinung, welche PFEFFER¹⁶⁾ in ihren wesentlichen Charakterzügen aufgeklärt hat. PIRIA¹⁷⁾ gewann aus *Vicia* 1,5 Proz., aus *Faba* 1,4 Proz. Asparagin; DESSAIGNES aus 1 Liter Wickensaft bis 40 g, aus 1 Liter Bohnensaft 14 g; PASTEUR aus 1 Liter Viciasaft 5–6 g Asparagin. BEYER¹⁸⁾ fand in der Trockensubstanz des Hypokotyls von *Vicia* 10,5 Proz., der Wurzel 10,6 Proz., bei weiter ent-

1) SCHULZE, Ber. chem. Ges., Bd. XII, p. 1924 (1879); Landw. Jahrb., Bd. XII, p. 909 (1884); Journ. prakt. Chem., Bd. XXVII, p. 337 (1883); Zeitschr. phys. Chem., Bd. XXII, p. 411 (1896). — 2) SCHULZE, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XX, p. 306 (1894); BEIZUNG, l. c.; SCHULZE u. CASTORO, l. c.; WASSILIEFF, l. c. Über angustifolius: Zeitschr. phys. Chem., Bd. XXII, p. 411 (1896). — 3) SCHULZE u. BARBIERI, Ber. chem. Ges., Bd. XI, p. 710, 1233 (1878). — 4) S. Ann. 8, p. 172. — 5) J. B. SCHNETZLER, Just Jahresber., 1888, Bd. I, p. 13. — 6) A. MERCADANTE, Ber. chem. Ges., Bd. IX, p. 581 (1876). — 7) BORODIN, Bot. Jahresber., 1885, Bd. I, p. 121. — 8) MERCADANTE, Ber. chem. Ges., Bd. VIII, p. 823 (1875). — 9) SCHULZE u. BARBIERI, Ber. chem. Ges., Bd. XI, p. 710 (1878). — 10) DELAVILLE, Annal. chim., Vol. XLI, p. 298 (1802). — 11) ROBIQUET jun., Ann. chim., Vol. LV, p. 152 (1805); VAUQUELIN u. ROBIQUET, ibid., Vol. LVII, p. 88 (1805). — 12) DESSAIGNES u. CHAUTARD, Journ. pharm. (3), Vol. XIII, p. 245. — 13) PASTEUR, Ann. chim. phys. (3), Vol. XXXI, p. 70 (1851); Vol. XXXIV, p. 30; Vol. XXXVIII, p. 457. — 14) BOUSSINGAULT, Compt. rend., Teme LVIII, p. 881, 917. — 15) COSSA, Versuchszt., Bd. XV, p. 182 (1872). — 16) W. PFEFFER, Jahrb. wiss. Bot., Bd. VIII, p. 530 (1872); Mon. Ber. Ak., 1873, p. 780. — 17) R. PIRIA, Ann. chim. phys., (3), Vol. XXII, p. 160 (1848). — 18) A. BEYER, Landw. Versuchszt., Bd. IX, p. 168.

wickelten Pflanzen etwa 3,4 Proz. Asparagin, BOUSSINGAULT in 20 täg. etiolierten Phaseoluskeimlingen 2,4 Proz. Asparagin. SCHULZE und UMLAUFT¹⁾, wie viele andere neuere Untersucher geben oft viel höhere Werte an. Für *Lupinus luteus* konstatierten SCHULZE und UMLAUFT in 10–12 cm langen etiolierten Keimlingen 20 Proz. der Trockensubstanz an Asparagin. Auch *Lupinus albus* liefert nach SCHULZE²⁾ sehr viel Asparagin. Überhaupt ist die Asparaginanhäufung bei den Leguminosen, selbst bei grünen Pflanzen, am größten, so daß man selbst aus blühender *Vicia* nach PRIANISCHNIKOFF noch Asparagin darstellen kann. Weniger Asparagin liefern die Gräser, ferner *Papaver*, *Tropaeolum*, Coniferenkeimlinge, *Cucurbita*, *Helianthus* (SCHULZE³⁾). Für den Keim des ruhenden Weizensamens hat FRANKFURT⁴⁾ das Vorkommen einer geringen Menge von Asparagin angegeben: ferner fand PORTES⁵⁾ in süßen Mandeln 0,4 Proz. Asparagin. Malzkeime enthalten nach MEISSL⁶⁾ 2,66 Proz. Asparagin. Manche Pflanzen scheinen übrigens nicht immer die gleiche Menge Asparagin zu erzeugen, und FRANKFURT beobachtete, daß die *Helianthus*keimlinge manchmal nur Asparagin, manchmal nur Glutamin erzeugen⁷⁾.

Zur Illustration des Fortganges der Asparaginbildung während der Keimung mögen folgende Daten angeführt werden. SACHSSE⁸⁾ fand bei *Pisum* in Prozenten der ursprünglich angewendeten trockenen Samenmenge:

	nach 6	10	15	24 Tagen
Verdunkelte Pflanzen	0,46	0,92	2,68	7,04 (Kotyledonen gefault)
Belichtete Pflanzen	0,69	1,32	2,50	6,94

In den Versuchen SCHULZES⁹⁾ an gelber Lupine stieg die Asparaginmenge nach 8-tägiger Keimung auf 9,78 Proz. der Trockensubstanz der reifen Samen, nach 13 Tagen auf 18,22 Proz. PRIANISCHNIKOFF fand bei *Vicia sativa* nach 20^d 7,86 Proz., nach 40^d 9,92 Proz. In Soja (*Glycine*) hispida erreicht die Asparaginmenge nach 2–3wöchentlicher Vegetation im Dunklen 7–8 Proz. der Trockensubstanz¹⁰⁾. SCHULZE, UMLAUFT und URICH¹¹⁾ fanden bei Lupinen, deren reife Samen 45 Proz. Eiweiß enthielten, nach 8-tägiger Keimung im Dunklen nur 8 Proz. Eiweiß; mehr als 60 Proz. des Gesamt-N war als Asparagin zugegen, dessen Menge bis 25 Proz. der Trockensubstanz betrug. In späteren Versuchen gab SCHULZE¹²⁾ folgende Zahlen für den Gang der Asparagin-
speicherung mit zunehmendem Alter der Keimpflanzen:

Asparagingehalt	4	7	10	12	15	16-tägige Keiml.
in Proz. der Trockensubst.						
der Keimlinge	3,3	11,2	17,3	22,3	25,0	25,7
in Proz. der Trockensubst.						
des Samens	3,12	9,78	15,24	18,22	19,43	

1) E. SCHULZE u. W. UMLAUFT, Versuchst., Bd. XVIII, p. 1 (1875). — 2) E. SCHULZE, Zeitschr. phys. Chem., Bd. XXII, p. 411 (1896); WASSILIEFF, l. c.; SCHULZE u. CASTORO, l. c. — 3) SCHULZE, Zeitschr. phys. Chem., Bd. XXIV, p. 18 (1897). Vgl. auch DETMER, Physiol. d. Keimg., p. 164. — 4) S. FRANKFURT, Versuchst., Bd. XLVII, p. 446. — 5) L. PORTES, Ann. chim. phys. (5), Vol. X, p. 430; Compt. rend., 1877, p. 389; Just Jahresber., 1876, Bd. II, p. 869; 1877, p. 610, 1713. — 6) MEISSL, Biederm. Centr., 1877, Bd. II, p. 69. — 7) Vgl. E. SCHULZE, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XX, p. 306 (1894). — 8) R. SACHSSE u. W. KORMANN, Landw. Versuchst., Bd. XVII, p. 88 (1874). — 9) SCHULZE, Landw. Jahrb., Bd. V, p. 848 (1876). — 10) SCHULZE, Landw. Jahrb., Bd. IX, p. 689; Zeitschr. phys. Chem., Bd. XII, p. 405 (1888). — 11) E. SCHULZE, UMLAUFT u. URICH, Ber. chem. Ges., Bd. IX, p. 1314 (1876). — 12) SCHULZE, Ber. chem. Ges., Bd. XI, p. 520 (1878); Landw. Jahrb., 1878, p. 411.

Erst nach mehreren Wochen sank der Asparagingehalt. MERCADANTE¹⁾ erhielt aus 2 Kilo Samen von Phaseolus während der Keimung im Dunklen, als die Schaftlänge:

	Asparagin	Asparaginsäure	Bernsteinsäure in Gramm
8 cm betrug	3,57	Spur	—
10 „ „	2,46	0,53	Spur
25 „ „	2,15	0,75	0,62

Es sei auch erwähnt, daß COSSA²⁾ schließlich in etiolierten Wicken (50 cm lang!) kein Asparagin mehr fand, sondern nur Bernsteinsäure und Äpfelsäure. SCHULZE³⁾ fand Lupinenkeimlinge am reichsten an Asparagin (28,7 Proz.!), wenn dieselben erst 10 Tage im Dunklen, dann einige Wochen bei beschränktem Luftzutritt vegetiert hatten. Für verschiedene Objekte fand MEUNIER⁴⁾ endlich folgende Werte:

Asparagin	nach	9	12	20	42 Tagen
in Erbsen: Dunkel	0,48	0,59	2,69	1,22	
Licht	0,35	0,56	2,58	Spur	
	nach	13	18	38 Tagen	
Feuerbohne: Dunkel	1,13	2,28	5,18		
Licht	1,18	2,25	1,41		
	nach	12	18	34 Tagen	
gelbe Lupine: Dunkel	4,53	9,69	17,5		
Licht	4,38	9,51	17,1		
	nach	12	17 Tagen		
Faba: Dunkel	1,53	3,25			
Licht	1,49	2,91			

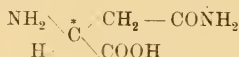
Es ist anzunehmen, daß die Ansammlung von Asparagin von bestimmten Entwicklungsstadien der Keimung an hauptsächlich in den Achsentheilen Platz greift. So fand SCHULZE⁵⁾ bei 11-tägigen Lupinen in den Achsenorganen 31,81 Proz., in den Kotyledonen nur 7,62 Proz. der Trockensubstanz an Asparagin. Auch PRIANISCHNIKOFF⁶⁾ fand bei Faba und Vicia in den Kotyledonen bedeutend weniger Asparagin, als in den Achsentheilen. Ferner bildet bei den Achsentheilen der im Asparagin enthaltene N einen weitaus größeren Anteil vom Gesamt-N, als bei den Kotyledonen.

Das Asparagin, über dessen chemische Eigenschaften wir bereits aus älterer Zeit eine Monographie von PLISSON und HENRY⁷⁾ besitzen, ist ein viel studierter und chemisch sehr interessanter Stoff, der auch aus den eingeeengten Wasserextrakten von Keimlingen mühelos in großen Kristallen leicht zugänglich ist und daraus leicht rein zu erhalten ist. Von SCHULZE⁸⁾ wurde neben der Kristallisierungsmethode noch die Fällbarkeit durch $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ als Mittel zur Isolierung des Asparagins angegeben und verwendet. Ein viel benutztes Hilfsmittel, um das Asparagin in Geweben und Schnitten besonders nachzuweisen, ist das Ein-

1) MERCADANTE, Ber. chem. Ges., Bd. VIII, p. 823 (1875). — 2) C. COSSA, Ber. chem. Ges., Bd. VIII, p. 1357 (1875). — 3) SCHULZE u. BARBIERI, Journ. prakt. Chem., Bd. XXVII, p. 337 (1883). — 4) F. MEUNIER, Just Jahresber., 1880, Bd. I, p. 381. — 5) E. SCHULZE, Landw. Jahrb. (1878), I. c. Ferner auch schon BEYER, I. c. — 6) D. PRIANISCHNIKOFF, Landw. Versuchst., Bd. XLV, LII, Ber. bot. Ges., Bd. XXII, p. 35 (1904). — 7) PLISSON u. HENRY F., Ann. chim. phys. (2), Vol. XLV, p. 304 (1830). Ferner PIRIA, I. c.; DESSAIGNES, Journ. prakt. Chem., Bd. L, p. 289 (1830). — 8) SCHULZE, Ber. chem. Ges., Bd. XV, p. 2855 (1882).

legen der letzteren in starken Alkohol, wodurch es reichlich zum Auskristallisieren in den Zellen zu bringen ist¹⁾.

Nach MOULIN²⁾ gibt Asparaginlösung mit Resorcin und H_2SO_4 erwärmt eine gelbgrüne Färbung, und das Reaktionsgemisch zeigt nach Verdünnen mit Wasser und Zufügen von Soda Fluoreszenz. Zur Asparaginbestimmung hat man sich der von SACHSSE und KORMANN angegebenen Methode (Zersetzung mit HNO_2) bedient, sowie der Ammoniakentwicklung beim Erwärmen mit starker Alkalilauge (MEUNIER). Das Asparagin enthält im Gegensatze zur Bernsteinsäure ein asymmetrisches Kohlenstoffatom:



und ist deshalb optisch aktiv. Die möglichen optisch aktiven Modifikationen sind beide durch PIUTTI³⁾ in Viciakeimlingen sichergestellt worden. Die Hauptmenge aber besteht aus der linksdrehenden Modifikation, der eine kleine Menge ihres optischen Antipoden beigemischt ist. Der Theorie gemäß ist die eine Form, wie bei der Traubensäure, links-hemiedrisch, die andere rechtshemiedrisch, und man kann beide durch Auslesen der Kristalle trennen. d-Asparagin ist auch in kaltem Wasser etwas besser löslich als l-Asparagin. Das d-Asparagin schmeckt süß, das andere Asparagin fade. PASTEUR hat hieran die Bemerkung geknüpft, daß sich die Geschmacksnervensubstanz wie ein optisch aktiver Stoff zu den beiden Asparaginen verhält und deswegen mit ihnen verschieden reagiert. PIUTTI konnte übrigens auch die Umwandlung der Asparagine gegenseitig bewerkstelligen, indem er sie in die inaktive Asparaginsäure überführte, wie auch WALDEN⁴⁾ auf anderem Wege von dem nämlichen Asparagin zu beiden optisch aktiven Halogenbernsteinsäuren gelangen konnte.

Durch die verschiedensten hydrolytisch wirkenden Einflüsse, schon durch Kochen mit Wasser, sehr leicht bei höherem Drucke, wird das Asparagin verseift unter Ammoniakabspaltung⁵⁾. JOLLES⁶⁾ hat angegeben, daß bei der Oxydation mit KMnO_4 in saurer Lösung eine Hälfte des N als NH_3 , die andere Hälfte als Harnstoff abgespalten wird, ein jedenfalls nicht leicht verständliches Verhalten.

7. Glutaminsäure, das nächst höhere Homologon der Asparaginsäure, wurde von GORUP BESANEZ⁷⁾ zuerst im Saft von Wickenkeimlingen aufgefunden. Noch viel verbreiteter kommt vor ihr Amid, das

8. Glutamin $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CHNH}_2 - \text{COOH}$; entdeckt von SCHULZE und BARBIERI⁸⁾ in Kürbiskeimlingen; früher hatten SA-

1) Vgl. hierzu PFEFFER, l. c.; BORODIN, Bot. Ztg., 1882, p. 589; 1878, p. 805; ZIMMERMANN, Bot. Mikrotechnik, p. 80. — 2) L. MOULIN, Journ. pharm. chim. (6), Vol. III, p. 543 (1896). Das Saccharin zeigt diese Reaktion ebenfalls. — 3) A. PIUTTI, Gazz. chim. ital., Vol. XVII, p. 126 (1887); Ber. chem. Ges., Bd. XIX, p. 1691 (1886); Bd. XX, Ref. 510 (1887); Compt. rend., Tome CIII, p. 134 (1886); Chem. Centr., 1887, p. 510; 1888, Bd. II, p. 1529. — 4) P. WALDEN, Ber. chem. Ges., Bd. XXVIII, p. 2766 (1895). — 5) Vgl. SCHULZE, Landw. Versuchst., Bd. XXIX, p. 233; Ber. chem. Ges., Bd. XVI, p. 1872 (1883). — 6) A. JOLLES, Ber. chem. Ges., Bd. XXXIV (I), p. 386 (1901); Pflüg. Arch., Bd. LXXXIV, p. 446 (1901). — 7) v. GORUP BESANEZ, Sitz.-Ber. phys.-med. Soc. Erlangen, 3. Heft, p. 125 (1877); Ber. chem. Ges., Bd. X, p. 780 (1877). — 8) SCHULZE u. BARBIERI, Ber. chem. Ges., Bd. X, p. 199 (1877); Bd. XI, p. 712 (1878); Journ. prakt. Chem., Bd. XX, p. 385 (1879); Landw. Jahrb., Bd. VI, p. 681 (1877); Journ. prakt. Chem., Bd. XXXII, p. 433 (1885); Landw. Jahrb., Bd. XII, p. 909 (1884).

BANIN und LASKOVSKY¹⁾ bei ihrer chemischen Untersuchung der Keimungsvorgänge von Cucurbita die Natur dieses Amides noch nicht erkannt. Im ruhenden Kürbissamen fehlt Glutamin. SCHULZE²⁾ fand das Glutamin auch in *Lupinus luteus*, später in Keimlingen von *Helianthus*, *Ricinus*, *Picea excelsa* und einer Reihe von Cruciferen. Bei den letzteren, wie bei den Caryophyllaceen tritt es vikariierend für Asparagin auf und in ähnlicher Menge wie dieses. Auch bei Farnen wurde Glutamin nachgewiesen, endlich in *Beta*, *Spinacia*³⁾. In der Regel geht die Neigung zur Glutaminbildung in Keimlingen der Samen und bei dem Austreiben der unterirdischen Speicherorgane derselben Pflanze parallel. 16-tägige Kürbiskeimlinge lieferten SCHULZE und BARBIERI 1,74 Proz. der Trockensubstanz an Glutamin, und besonders die Achsenorgane waren reich daran; *Picea* ergab bis 2,5 Proz. an Glutamin⁴⁾.

Nach FRANKFURT⁵⁾ lieferten etiolierte *Helianthus*keimpflanzen bald mehr Glutamin, bald mehr Asparagin; auch sah SCHULZE⁶⁾ in manchen Cucurbitakulturen statt Glutamin mitunter mehr Asparagin als gewöhnlich auftreten. Fichtenkeimlinge sollen nach SCHULZE⁷⁾ im Zimmer wenig Glutamin und mehr Asparagin formieren, während in Freilandkulturen nur Glutamin gefunden wurde.

Zur Isolierung des Glutamin extrahierte SCHULZE die Keimlinge mit einem Gemische von gleichen Teilen Alkohol und Wasser, und das Extrakt wurde nach Abdunsten des Alkohols mit Bleiessig gefällt. Das Filtrat von der Fällung wurde mehrere Stunden mit HCl gekocht, um die Glutaminsäure durch Verseifung zu isolieren, oder wurde mit einer nicht zu sauren $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung gefällt und das Glutamin aus dem Hg-Niederschlag gewonnen⁸⁾. In seinen Eigenschaften ist das Glutamin dem Asparagin sehr ähnlich. Die Kupferverbindung enthält nach SCHULZE⁹⁾ 17,9 Proz. Cu und 15,9 Proz. N. Zur quantitativen Glutaminbestimmung bedient man sich wie beim Asparagin der von SACHSSE¹⁰⁾ eingeführten azotometrischen Methode, oder der Bestimmung des Amidstickstoffes; nach SCHULZE¹¹⁾ zerlegt man das Amid durch zweistündiges Kochen mit $7\frac{1}{2}$ - bis 10-volumprozentiger Salzsäure oder 2—2,5 Proz. H_2SO_4 und bestimmt das Ammoniak nach der Methode von SCHLOESING oder mittelst Destillation mit Magnesia.

Die bei der Eiweißhydrolyse erhältlichen Diaminosäuren sind als Stoffwechselprodukte bei der Keimung sämtlich nachgewiesen.

Das Arginin wurde 1886 von SCHULZE und STEIGER¹²⁾ als eine für die Chemie überhaupt neue Substanz in Lupinenkeimlingen entdeckt.

1) A. SABANIN u. N. LASKOVSKY, Landw. Versuchsst., Bd. VIII, p. 405 (1875). — 2) SCHULZE, Landw. Jahrb., Bd. VII, p. 431 (1878). — 3) SCHULZE, Landw. Versuchsst., Bd. XLVII, p. 33 (1896); Bd. XLIX, p. 442 (1898); Zeitschr. phys. Chem., Bd. XX, p. 327 (1894). — 4) SCHULZE, Zeitschr. phys. Chem., Bd. XXIV, p. 18 (1897). — 5) S. FRANKFURT, Landw. Versuchsst., Bd. XLIII, p. 145. — 6) SCHULZE, Zeitschr. phys. Chem., Bd. XX, p. 306 (1894). — 7) SCHULZE, Zeitschr. phys. Chem., Bd. XXII, p. 411, 414 (1896). — 8) Vgl. SCHULZE, Zeitschr. analyt. Chem., Bd. XXII, p. 325 (1883); SCHULZE u. BARBIERI, l. c. (1877). — 9) SCHULZE, Ber. chem. Ges., Bd. XXIX, p. 1882 (1896). Über die Eigenschaften des Glutamin noch BOSSHARD, Dissert. Zürich, 1883; SCHULZE u. BOSSHARD, Ber. chem. Ges., Bd. XVI, p. 312 (1883). — 10) R. SACHSSE, Landw. Versuchsst., Bd. XVI, p. 61 (1873); SACHSSE u. KORMANN, ibid., Bd. XVII, p. 88 (1874); SACHSSE u. BRUMME, Journ. prakt. Chem., Bd. 6, p. 118; SACHSSE, Chem. u. Physiol. der Farbstoffe, Kohlenhydrate etc. (1876). — 11) SCHULZE, Journ. prakt. Chem., Bd. XXXI, p. 233 (1885). Auch SCHULZE u. BOSSHARD, Versuchsst., Bd. XXIX, p. 399; Ber. chem. Ges., Bd. XVII, p. 56 (1884). — 12) E. SCHULZE u. E. STEIGER, Ber. chem. Ges., Bd. XIX, p. 1177 (1886).

Diese Forscher versetzten das Wasserextrakt aus den Keimlingen mit Bleiessig, fällten das Filtrat von diesem Niederschlage mit Merkurinitrat, und gewannen durch Zerlegen des Quecksilberniederschlags eine Fraktion, in der zuerst Asparagin, und aus dessen Mutterlauge Arginin-nitrat durch Kristallisation abgeschieden wurden. Durch seine Löslichkeit in heißem verdünnten Alkohol ist das letztere vom Asparagin leicht zu trennen. Später wendete SCHULZE die Phosphorwolframsäurefällung zur Isolierung des Arginin an. Lupinen lieferten 3—4 Proz. Arginin, Cucurbita¹⁾ etwas weniger. In der Folge gewann SCHULZE²⁾ aus der Trockensubstanz der Kötyledonen 14-tägiger Lupinenkeimpflanzen mehr als 4,22 Proz. Arginin. Auch aus Soja wurde Arginin erhalten³⁾. Sehr viel Arginin entdeckte SCHULZE⁴⁾ sodann in Coniferenkeimlingen, wo es unter den Aminosäuren dominiert. Es enthielten 2-wöchentliche etioliierte Keimlinge von

<i>Abies pectinata</i>	4,04 %	Gesamt-N	2,98 %	Eiweiß-N	0,87 %	Diamino-N
<i>Picea excelsa</i>	5,73	"	3,13	"	1,68	"

Vom Gesamtstickstoff enthielten:

	Eiweiß-N	Diamino-N	anderer N
Grüne Tannenkeimlinge	73,8 Proz.	21,5 Proz.	4,7 Proz.
etioliierte Fichtenkeimlinge	54,6 "	29,3 "	16,1 "
Fichte im Freiland	64,4 "	14,9 "	20,7 "

was auch dem hohen Gehalt des Fichtensamenproteins an Diamino-N entspricht (40 Proz.) und der Tatsache, daß das Reserveprotein der Fichte nach RONGGER⁵⁾ 10,3 Proz. Arginin bei der Hydrolyse liefert. Auch SUZUKI⁶⁾ fand viel Arginin in etioliierten Keimlingen von *Cryptomeria* und *Pinus*, während *Gingko*keimlinge nur wenig Arginin enthielten. Übrigens spielt das Arginin eine ähnliche Rolle im Eiweißumsatz in den Coniferenlaubtrieben. In kleineren Mengen ist übrigens Arginin in allen Keimpflanzen gefunden worden, wo man danach suchte [*Lupinus albus*⁷⁾, *Vicia sativa*⁸⁾ u. a.]. Bei *Lupinus luteus* hat SCHULZE⁹⁾ den Arginingehalt der Keimlinge in verschiedenen Entwicklungsstadien quantitativ bestimmt. Es betrug der Arginingehalt bei 2—3-tägigen Pflanzen 1,24 Proz. der Trockensubstanz, bei 3—4-tägigen 1,56—1,74 Proz., bei 6-tägigen 2,35 Proz., bei 11-tägigen 3,23 Proz., bei 15—16-tägigen 3,78 Proz., bei 19—20-tägigen Pflanzen 3,84 Proz. in Dunkelkultur. SCHULZES weitere Zahlen zeigen, daß die Argininbildung und der Eiweißverlust etwa in gleichem Schritte gehen. Auf 100 Teile Eiweißverlust kamen etwa 6,44 Teile gebildetes Arginin. Nach den Autolysenversuchen von SCHULZE und CASTORO¹⁰⁾ dürfte das Keimlingsarginin wenigstens bei *Lupinus* ein primäres Eiweißspaltungsprodukt sein. Zu bemerken ist ferner, daß das von SCHULZE⁸⁾ in *Vicia* nachgewiesene Guanidin wahrscheinlich als Spaltungsprodukt des Arginin aufzufassen

1) SCHULZE u. STEIGER, Zeitschr. phys. Chem., Bd. XI, p. 43 (1887). — 2) SCHULZE, Ber. chem. Ges., Bd. XXIV, p. 1098 (1891); Landw. Jahrb., Bd. XXI, p. 105 (1892). — 3) SCHULZE, Zeitschr. phys. Chem., Bd. XII, p. 405 (1888). — 4) SCHULZE, Zeitschr. phys. Chem., Bd. XXII, p. 435 (1896). — 5) RONGGER, Landw. Versuchst., Bd. LI, p. 107 (1899). — 6) SUZUKI, Bull. Coll. Agricult. Tokyo, Vol. IV, p. 1, 25 (1900). — 7) WASSILIEFF, l. c.; SCHULZE u. CASTORO, l. c. — 8) SCHULZE, Ber. chem. Ges., Bd. XXV, p. 658 (1892); Zeitschr. phys. Chem., Bd. XVII, p. 193 (1892); Landw. Versuchst., Bd. XLVI, p. 383 (1895); Zeitschr. phys. Chem., Bd. XXX, p. 241; Ber. bot. Ges., Bd. XXI, p. 66 (1903). — 9) E. SCHULZE, Ber. bot. Ges., Bd. XXII, p. 381 (1904). — 10) E. SCHULZE u. N. CASTORO, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XLIII, p. 170 (1904).

ist. Da Guanidin durch KUTSCHER und OTORI¹⁾ auch unter den Produkten der Pankreasautolyse gefunden worden ist, so ist daran zu denken, ob es nicht eine enzymatische Guanidinabspaltung aus Arginin gibt. Argininspaltende Enzyme wären wohl noch in Keimlingen aufzufinden. Die Bernsteinsäure, welche SCHULZE und CASTORO aus manchen Keimlingen darstellten, könnte teilweise ebenfalls aus Arginin durch Oxydation entstehen.

Lysin und Histidin gewann SCHULZE²⁾ aus den Kotyledonen 2—3-wöchentlicher etiolierter Lupinenkeimlinge gleichfalls und isolierte diese Stoffe nach den Methoden von KOSSEL (vgl. p. 28). 560 g lufttrockene Kotyledonen lieferten etwa 45 g Argininnitrat, 2,5 g Histidinchlorid und 1 g Lysinipikrat. Auch *Lupinus albus*, sowie die Coniferenkeimlinge lieferten diese beiden Basen.

Als Zerfallsprodukte von Nukleinsäuren sind wahrscheinlich die geringen Mengen von Xanthin, Hypoxanthin und Guanin aufzufassen, welche man in Keimpflanzen verbreitet vorgefunden hat. SALOMON³⁾ konstatierte zuerst Xanthin und Hypoxanthin im Keimlingssaft aus gelben Lupinen (0,2 Proz.); beide Purinbasen lassen sich auch aus Malzkeimen leicht darstellen. Auch SCHULZE⁴⁾ fand in Lupinenkeimlingen die beiden genannten Basen, ebenso in *Vicia sativa*, *Cucurbita*⁵⁾, MENOZZI⁶⁾ ferner in Phaseolus. Das Guanin ist nach SCHULZE und BOSSHARD⁷⁾ verbreitet und wurde in Gräsern, Leguminosen und Cucurbitakeimlingen konstatiert. Nur Adenin ließ sich bisher in Keimlingen nicht nachweisen; es könnte noch aufgefunden werden.

Eine beim Kochen mit Salzsäure Guanin liefernde Verbindung ist das Vernin, dessen Konstitution noch unbekannt ist, und welches in geringer Menge von SCHULZE und BOSSHARD⁸⁾ recht verbreitet in Keimlingen aufgefunden worden ist. Vernin entspricht der Formel $C_{16}H_{20}N_4O_8 + 3 H_2O$; es ist in kaltem Wasser wenig, in heißem Wasser leicht löslich, löslich in Säuren, unlöslich in Alkohol, und ist durch $Hg(NO_3)_2$ und $AgNO_3$ fällbar.

Das Allantoin ist möglicherweise ebenfalls als Derivat (Oxydationsprodukt?) von Nukleinbasen aufzufassen, es ist in Pflanzen bisher nicht häufig gefunden worden und für ungekeimte Samen nur von RICHARDSON und CRAMPTON⁹⁾ angegeben (Weizenkeim 0,5 Proz.). Allantoin ist interessant durch seine Entstehung aus Harnsäure bei der Oxydation durch $KMnO_4$.

Nach SCHULZE und WINTERSTEIN¹⁰⁾ ist es nicht unwahrscheinlich, daß auch das durch MAQUENNE und PHILIPPE¹¹⁾ als Pyridinderivat erkannte Ricinin aus den Keimpflanzen von *Ricinus communis* ein Umsatzprodukt des Eiweißstoffwechsels darstellt. SCHULZE und WINTER-

1) FR. KUTSCHER u. OTORI, *Centr. Physiol.*, 1904, p. 248. — 2) SCHULZE, *Zeitschr. phys. Chem.*, Bd. XXVIII, p. 465 (1899). — 3) G. SALOMON, *Dubois' Arch.*, 1881, p. 166. 361; *Bot. Jahresber.*, 1880, Bd. I, p. 290. — 4) SCHULZE, *Landw. Jahrb.*, 1883, p. 909; *Journ. prakt. Chem.*, 1883, p. 337. In *Vicia*: *Landwirtsch. Versuchst.*, Bd. XLVI, p. 383 (1895). — 5) SCHULZE u. STEIGER, *Zeitschr. phys. Chem.*, Bd. XI, p. 43 (1887). — 6) MENOZZI, *Ber. chem. Ges.*, Bd. XXI, p. 619 (1888). — 7) SCHULZE u. BOSSHARD, *Zeitschr. phys. Chem.*, Bd. IX, p. 420 (1885); *Journ. prakt. Chem.*, Bd. XXXII, p. 433 (1885). — 8) SCHULZE u. E. BOSSHARD, *Zeitschr. phys. Chem.*, Bd. X, p. 80 (1886); *Journ. prakt. Chem.*, Bd. XXXII, p. 432 (1885); *Landw. Versuchst.*, Bd. XLVI, p. 383 (1895); WASSILIEFF, l. c. — 9) CL. RICHARDSON u. CRAMPTON, *Ber. chem. Ges.*, Bd. XIX, p. 1180 (1886); SCHULZE u. BOSSHARD, *Zeitschr. physiol. Chem.*, Bd. IX, p. 420 (1885). — 10) E. SCHULZE u. E. WINTERSTEIN, *Zeitschr. physiol. Chem.*, Bd. XLIII, p. 211 (1904). — 11) L. MAQUENNE u. L. PHILIPPE, *Compt. r.*, Tome CXXXVIII, p. 506; Tome CXXXIX, p. 810 (1904); *Bull. soc. chim.* (3), Tome XXXIII, p. 103 (1905).

STEIN erhielten aus etiolierten Ricinuskeimlingen 2,43 Proz., aus grünen Keimpflanzen nur 1,33 Proz. der Trockensubstanz an Ricinin. Mit dem Ricinin ist das früher von SCHULZE¹⁾ angegebene „Ricidin“ identisch. Ricinin kristallisiert leicht, schmilzt bei 201,5° (corr.) und gibt eine der Murexidprobe ähnliche Reaktion, sowie die WEIDELSche Reaktion. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_8H_9N_3O_2$. Mit Alkali erhitzt liefert es Methylalkohol und Ricininsäure $C_7H_6N_2O_2$. Über seine Konstitution vergleiche das Kapitel über Pyridinbasen.

Cholin und Betain, welche in Keimlingen weit verbreitet vorkommen [SCHULZE²⁾], aber auch schon im ungekeimten Samen nachgewiesen werden konnten (bei Vicia), sind Derivate des Lecithin und hängen mit dem Eiweißstoffwechsel nicht zusammen. Erwähnung verdient endlich noch das Schicksal der schwefelhaltigen Gruppen der Reserveproteide bei der Keimung. Abspaltung von Cystin, Cystein oder α -Thiomilchsäure ist bisher bei der Samenkeimung nicht konstatiert worden, doch wahrscheinlich als primärer Spaltungsprozeß anzunehmen. SCHULZE, UMLAUFT und ULRICH³⁾ fanden zuerst, daß sich bei der Keimung die Sulfate auf Kosten des Eiweißschwefels vermehren. Später untersuchte besonders TAMMANN⁴⁾ eingehend die Schicksale des Schwefels bei der Keimung der Erbse. Im ungekeimten Samen wurde Gesamt-S als SO_3 bestimmt; gefunden wurden 0,356—0,362 Proz.; hiervon waren als SO_3 präformiert 0,067—0,073 Proz., also etwa $\frac{1}{5}$ des Gesamtschwefels. Ätherschwefelsäuren waren nur spurenweise vorhanden. Bei der Keimung im Dunklen nahm die SO_3 -Menge zu und erreichte die 3-fache Anfangsmenge, ihr Maximum, binnen 10 Tagen. Nach 24-stündiger Quellung und 25-tägiger Vegetation im Dunklen enthielten die Keimlinge 0,191 Proz. SO_3 , im Licht erwachsen aber 0,152 Proz. ihres ursprünglichen Gewichtes. Die Ätherschwefelsäuremenge war bei den Dunkelpflanzen bedeutend geringer als bei den Lichtpflanzen, welche 0,019 Proz. hiervon aufwiesen. Im übrigen sind die Verhältnisse des Schwefels bei der Keimung noch gänzlich unbekannt.

Auch die Phosphorsäure wurde in ihren Veränderungen bei der Keimung durch TAMMANN näher verfolgt. Entgegen früheren Angaben von KELLNER⁵⁾ nimmt die Menge der freien Phosphorsäure bei der Keimung zu. Ungekeimte Erbsen enthielten in TAMMANNs Versuchen 0,324 Proz. P_2O_5 , 12-tägige etiolierte Keimlinge 0,443 Proz. Später kam SCHIMPER⁶⁾ auf Grund mikrochemischer Untersuchungen zu demselben Ergebnisse, welches POSTERNAK⁷⁾ in Zweifel zog, IWANOFF⁸⁾ jedoch auf Grund besserer Methoden bestätigen konnte. Dem letztgenannten Autor zufolge vermögen die Kotyledonen von Phaseolus und Vicia diese Bildung von „anorganischem Phosphat“ aus organischen P-Verbindungen wahrscheinlich nicht zu vollziehen, während die Abspaltung von Phosphorsäure in Wurzel und Hypokotyl reichlich vor sich geht. In einer weiteren Arbeit teilt IWANOFF⁹⁾ folgende Analysenergebnisse mit: (Vicia sativa). Von der Gesamtposphorsäure fallen auf:

1) E. SCHULZE, Ber. chem. Ges., Bd. XXX, p. 2197 (1897). — 2) E. SCHULZE, Landw. Versuchst., Bd. XLVI, p. 383 (1895); Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XVII, p. 193 (1892); Bd. XI, p. 365 (1887); Bd. XII, p. 405 (1888). — 3) E. SCHULZE, W. UMLAUFT u. A. URICH, Ber. chem. Ges., Bd. IX, p. 1314 (1876); SCHULZE, ibid., Bd. XI, p. 1234 (1878); Landw. Jahrb., Bd. VII, p. 438 (1878). — 4) G. TAMMANN, Zeitschr. phys. Chem., Bd. IX, p. 416 (1885). — 5) O. KELLNER, Landw. Versuchst., Bd. XVII, p. 408 (1874). — 6) SCHIMPER, Flora, 1890. — 7) POSTERNAK, Rev. gén. Bot., No. 133 (1900). — 8) L. IWANOFF, Jahrb. wiss. Bot., Bd. XXXVI, p. 365 (1901). — 9) JWANOFF, Phosphorverwandl. b. d. Keimung d. Samen, 1902 (russisch), zit. v. ZALEWSKI, l. c.

	im Samen	10-tägige	20-tägige	27—29-täg.	40-tägige Keimlinge
Anorgan. Phosphate	11,4	48,1	81,6	80,2	93,7 Proz.
Lecithin	11,6	—	—	6,6	—
Eiweißstoffe	52,5	37,4	15,0	13,7	0,0?
Organ. Phosphate	25,7	9,8	0,0	5,1	—

Aus diesen, allerdings noch weiter auszudehnenden Beobachtungen geht hervor, daß sowohl Lecithin als phosphorhaltige Proteide bei der Abspaltung der Phosphorsäure im Keimungsprozesse beteiligt sind. Auch ANDRÉ¹⁾ erkannte, daß sowohl Lecithin als Eiweißstoffe hierbei eine Rolle spielen. Interessante Daten hierüber verdanken wir endlich ZALESKI²⁾, welcher bei *Lupinus angustifolius* (Dunkelkeimlinge) folgende Werte bestimmte:

	10-tägige		15-tägige		25-täg. Keimlinge	
	Achsenorg.	Kotyl.	Achsenorg.	Kot.	Achsenorg.	Kotyl.
Gesamt-P als $Mg_2P_2O_7$	0,3023	0,5075	0,4656	—	0,5137	0,2784
Lecithin-P „ „	0,0144	0,2520	0,0159	—	0,0200	0,0525
Eiweiß-P „ „	0,0174	0,0300	0,0160	—	0,0158	—
Phosphat-P „ „	0,2018	0,1640	0,2634	—	0,4014	—

Unbekannt ist, welchen Anteil Nukleoproteide und Reserveproteide an der Abspaltung der Phosphorsäure haben, und es ist hier insbesondere die Entscheidung von Bedeutung, ob die Phytovitelline phosphorhaltig sind oder nicht.

Methodische Bemerkungen über Auffindung und Isolierung der einzelnen Aminosäuren. Trotz dem außerordentlichen Aufwand von Mühe und Arbeitskraft, welche namentlich E. SCHULZE und dessen Schüler der Methodik auf diesem Gebiete gewidmet haben, können wir die bisher vorhandenen Methoden noch nicht als ausreichend ansehen; sie genügen noch nicht zur quantitativen Bestimmung der einzelnen Aminosäuren. Wahrscheinlich darf man auch annehmen, daß manche Eiweißzerfallsprodukte von Keimlingen noch unbekannt sind. Die neuen Methoden von FISCHER, welche auf Trennung der Aminosäuren als salzsaure Äthylester durch fraktionierte Destillation unter vermindertem Druck beruhen, sind auf den Keimlingsstoffwechsel noch nicht angewendet worden und dürften jedenfalls die Erkenntnis der tatsächlichen Zusammensetzung der Keimlinge in den verschiedenen Altersstadien noch erheblich zu fördern instande sein. Das Aminosäurengemisch in Keimpflanzen in jedem gegebenen Falle mit Genauigkeit zu analysieren, die einzelnen Aminosäuren nebeneinander nachzuweisen und quantitativ zu bestimmen, ist eine physiologische Aufgabe von größter Wichtigkeit, ohne deren Lösung an ein Erkennen der Vorgänge bei der Eiweißregeneration kaum gedacht werden kann. Einstweilen wäre es immerhin auch von hohem Werte eine Reihe von Bestimmungen des Proteinstickstoffes, Monamino-, Diamino- und Ammoniakstickstoffes in Keimlingen durch verschiedene Altersstadien hindurch vorzunehmen, wozu die Methoden von HAUSMANN (vgl. p. 14) dienen können, da auch solche Untersuchungen noch fehlen. Die sehr genau ausgearbeiteten Trennungsmethoden einzelner Aminosäuren, welche SCHULZE im Laufe vieler Jahre ausfindig gemacht hat, können hier unmöglich in extenso und in einer das Original ersetzenden Weise mitgeteilt werden, weshalb

1) ANDRÉ, Compt. rend., Tome CXXXII (1901). — 2) W. ZALESKI, Ber. bot. Ges., Bd. XX, p. 426 (1902).

hier auf die leicht zugänglichen wiederholt gegebenen trefflichen Vorschriften des genannten Forschers direkt rückverwiesen werden muß¹⁾. Kaum mehr als einigen orientierenden Wert kann man dem Versuche BELZUNGS²⁾ beimessen, die Aminosäuren an Schnitten aus Keimpflanzen, welche in konzentriertes Glycerin eingelegt werden, mikroskopisch zu diagnostizieren. Viele Angaben über Erkennung von Aminosäuren, Diaminosäuren, Purinbasen etc. sind auch in dem Kapitel über die allgemeine Chemie der Eiweißstoffe reproduziert worden.

§ 4.

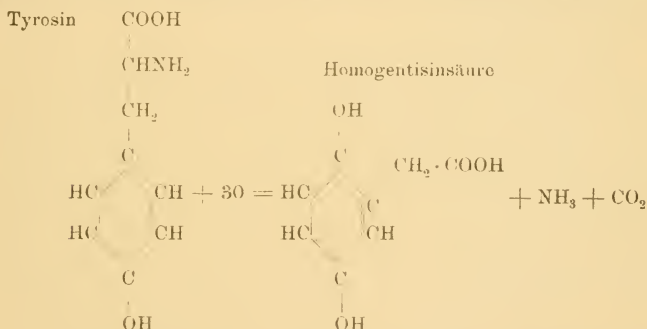
Sekundäre Veränderungen der primären Produkte der Eiweißspaltung und der Vorgang der Eiweißregeneration in der Keimpflanze.

Seit LIEBIG³⁾ 1844 die Eiweißbildung in der Pflanze durch eine Entstehung der Proteinstoffe aus Zucker und Ammoniak erklären wollte, hat keine Erscheinung in der Geschichte des Problems der Eiweißformation in Keimpflanzen eine größere Bedeutung besessen, als die durch PASTEUR entdeckte auffallende Ansammlung von Asparagin in verdunkelten Keimlingen von Leguminosen, besonders nachdem PFEFFER 1872 nachgewiesen hatte, daß die Verarmung an Zucker in den verdunkelten Keimlingen die Proteinsynthese hemmt und die Anhäufung von Asparagin begünstigt. Die nächstliegende Annahme, daß das Asparagin als Zwischenprodukt im normalen Gange des Stoffwechsels von Reserveprotein zum neugebildeten Eiweiß aufzufassen sei, fand zahlreiche Vertreter, und es fehlte nicht an Bemühungen, den Prozeß der Eiweißbildung aus Asparagin und Zucker durch chemische Gleichungen zu illustrieren⁴⁾. Die Arbeiten von SCHULZE förderten manche Tatsache zu Tage, welche geeignet war, diese Auffassung zu modifizieren. Es ergab sich einmal die bereits von PFEFFER ins Auge gefaßte Tatsache, daß statt Asparagin auch andere Aminoderivate wie Glutamin, Arginin dominieren können, und sodann ließ sich in manchen Fällen die Ähnlichkeit der Zusammensetzung des Aminosäurengemisches in Keimpflanzen mit der Zusammensetzung von Eiweißhydratationsgemischen nicht verkennen. Der wegen seiner Einseitigkeit nicht geglückte Versuch SCHULZES, das Dominieren einzelner Aminosäuren durch Nichtverbrauch derselben zu erklären, und so die Auffassung, daß primär eine normale Eiweißhydrolyse stattfindet mit der so auffällig differenten tatsächlichen Zusammensetzung des Aminosäurengemisches in Einklang zu bringen, wurde bereits erwähnt. Im Voranstehenden wurde auch bereits kurz ausgeführt, daß wir die Differenzen in der zwischen den quantitativen Verhältnissen der künstlichen Spaltungsprodukte des Reserveproteins und den in keimenden Samen vorkommenden Aminosäurengemischen vor allem auf sekundäre unmittelbar an die Proteolyse sich anschließende Prozesse zurückführen müssen.

In manchen Fällen hat sich allerdings bereits ergeben, daß eine Konkordanz zwischen den Hydratationsprodukten der Reserveproteide

1) E. SCHULZE, Landw. Versuchst., Bd. XXXIII, p. 124 (1887); Zeitschr. phys. Chem., Bd. XXII, p. 411 (1896); SCHULZE u. CASTORO, l. c.; SCHULZE, ibid., Bd. XXIV, p. 18 (1897); SCHULZE u. BOSSHARD, ibid., Bd. IX, p. 443 und viele der im vorangehenden zit. Arbeiten von SCHULZE. — 2) E. BELZUNG, Ann. sc. nat. Bot. (7), Tome XV, p. 203 (1893); Journ. de Bot., 1893, p. 87. Kritik b. SCHULZE, Zeitschr. phys. Chem., Bd. XX. — 3) LIEBIG, Lieb. Ann., Bd. LI, p. 287 (1844). — 4) Vgl. z. B. HENNEBERG, Landw. Versuchst., Bd. 16, p. 184 (1873).

und der Zusammensetzung der Keimlinge herrscht. So läßt sich ungezwungen der reichliche Arginingehalt von Coniferenkeimlingen mit dem hohen Gehalt der Reserveproteide aus Coniferensamen an Diaminostickstoff in Beziehung setzen, und man darf erwarten, daß bei der weiteren Erforschung dieser Verhältnisse sich noch mancher andere ähnliche Befund ergeben wird. Im Gegensatze hierzu bildet das Verschwinden oder wenigstens eine auffällig starke Verminderung einer Aminosäure, welche bei der Hydrolyse der Reserveproteide reichlich erhalten wird, ein gutes Beispiel für die Wirkung sekundär einsetzender Veränderungen. So ließ sich besonders für das Tyrosin dartun, daß es in *Lupinus albus* in den ersten Keimungsstadien sehr reichlich auftritt, jedoch alsbald durch ein Enzym weiter verändert wird. BERTEL, welcher in meinem Laboratorium diese Verhältnisse näher verfolgt hat, fand, daß der Sitz dieses Enzyms (Tyrosinase) besonders an der Grenze von Hypokotyl und Wurzel und im obersten Teile der Wurzel sich befindet, und daß man im Wurzelbrei in Chloroform-Autolyse die Umwandlung des Tyrosins in Homogentisinsäure leicht sicherstellen kann, wie sie zuerst BAUMANN und WOLKOW¹⁾ im Tierkörper fanden und später GONNERMANN²⁾ in der Zuckerrübe für das Pflanzenreich wieder entdeckte.



Die Homogentisinsäure häuft sich in den chloroformierten Keimlingen stark an, während in der normalen lebenden Pflanze wegen der rasch folgenden weiteren oxydativen Veränderungen nicht so viel von dieser Säure nachgewiesen werden kann. So kommt es, daß das Tyrosin rasch vermindert wird, und SCHULZE nur relativ viel kleinere Mengen hiervon konstatierte, als BERTEL bei seinen Chloroformobjekten. Wenn sich die Angaben von FALTA und LANGSTEIN³⁾ bestätigen, so darf man auch

1) WOLKOW u. E. BAUMANN, Zeitschr. phys. Chem., Bd. XV, p. 228 (1891); BAUMANN, *ibid.*, Bd. XVI, p. 268 (1892); Bd. XX, p. 219 (1894). — 2) M. GONNERMANN, Pflüg. Arch., Bd. LXXXII, p. 289 (1900). Übrigens führte schon früher BOURQUELOT u. HÉRISSEY, Journ. pharm. chim. (6), Tome VIII, p. 385 (1898) die Schwarzfärbung der Fabahülsen auf Tyrosin und dessen enzymatische Spaltungsprodukte zurück. Über Tyrosinase auch C. GESSARD, Compt. rend., Tome CXXXVIII, p. 774 (1904). — 3) W. FALTA u. L. LANGSTEIN, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXVII, p. 513 (1903); ABDERHALDEN u. FALTA, *ibid.*, Bd. XXXIX, p. 143 (1903); O. NEUBAUER u. FALTA, *ibid.*, Bd. XLII, p. 81 (1904); LANGSTEIN, Verhandl. Naturf.-Ges. Kassel, 1903, Bd. II, p. 70; W. FALTA, Biochem. Centr., Bd. III, No. 6 (1904). Über Homogentisinsäure noch: H. HUPPERT, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXIII, p. 412 (1897); G. DENTIGES, Chem. Centr. 1897, Bd. I, p. 338. Phenyl- α -aminoxypropionsäure: ERLNMEYER, Lieb. Ann., Bd. CCLXXXIV, p. 36 (1895).

die Möglichkeit einer Entstehung von Homogentisinsäure aus Phenylalanin ins Auge fassen, so daß nicht nur Tyrosin diese Veränderung erleidet. Andere sekundäre Vorgänge von oxydativem Charakter, mit Ammoniakabspaltung, Kohlensäureabspaltung (wofür die Tyrosinverarbeitung in jeder Hinsicht ein lehrreiches Beispiel abgibt) darf man wohl sicher in der verschiedensten Form von Keimpflanzen voraussetzen. Der Fall des Tyrosinabbaues ist auch deshalb von Bedeutung, weil hierbei Enzymwirkungen zweifellos sichergestellt sind: die Tyrosinase führt die Aminosäure in Homogentisinsäure über und eine Oxydase verändert die letztere weiter in noch nicht näher bekannte Derivate.

Von großem Interesse wäre es, sicherzustellen, ob bei Keimpflanzen ammoniakabspaltende, CO_2 -abspaltende Enzyme anderer Art, oder Oxydasen vorkommen, welche auf Aminosäuren in bestimmter Art einwirken; hierüber ist noch nichts bekannt. GONNERMANN¹⁾ hat zwar Emulsinpräparate hinsichtlich einer Wirkung auf Säureamide, Imide und Aminsäuren untersucht, doch wurden keine in unserer Frage entscheidende Resultate erhalten. Erwähnt seien an dieser Stelle auch SCHULZES Befunde von Guanidin in Keimpflanzen, welches wahrscheinlich aus der Umsetzung von Arginin stammt, ferner die mehrfach gemachte Beobachtung von Bernsteinsäure in Keimlingen, welche allerdings sehr verschiedenen Ursprung haben kann.

Wie die Bildung von Homogentisinsäure aus Tyrosin zeigt, haben wir unter den noch unbekannten Umsetzungen der primären proteolytischen Produkte gewiß auch Bildung von stickstofffreien Stoffen zu erwarten. Von den einschlägigen Fragen, die einer experimentellen Behandlung bisher noch fast gänzlich entbehren, ist besonders das Problem der Zuckerbildung aus Eiweiß von Interesse. Die Möglichkeit solcher Vorgänge ist sowohl durch tierphysiologische Beobachtungen²⁾ gestützt, als auch durch die Tatsache, daß Kohlenhydratgruppen im Eiweißmolekül stets mehr oder weniger reichlich nachgewiesen werden können. Allerdings ist es wahrscheinlich, daß Umsetzungen noch unbekannter Natur bei der Zuckerbildung aus Eiweißstoffen in Frage kommen dürften: die bisher hierüber von PALLADIN³⁾, ferner von LOEW⁴⁾ geäußerten Vermutungen halte ich jedoch noch nicht für entsprechend begründet, und ebensowenig die Theorie von F. MÜLLER⁵⁾, daß das Leucin bei der Zuckerbildung aus Eiweiß eine bedeutsame Rolle spiele. Übrigens ist man auf zoophysiologischer Seite derzeit geneigt, für die Zuckerbildung auf Kosten von Eiweiß nicht so die Glukosamingruppen als die Aminosäurereste in Betracht zu ziehen. Insbesondere Alanin, Diaminopropionsäure stehen in naher Beziehung zur Glyzerinsäure und Glyzerose⁶⁾. Auch hat die weite Verbreitung desamidierender Enzyme im Tierkörper Beachtung gefunden⁷⁾. Für das Studium der Frage bei Keimlingen wäre es jedenfalls zunächst nötig, das Anwachsen von Zucker und Kohlen-

1) GONNERMANN, Pflüg. Arch., Bd. LXXXIX, p. 493 (1902); Bd. XCV, p. 278 (1903). — 2) Zuerst durch CLAUDE BERNARD für die Glykogenbildung behauptet; vgl. die Zusammenfassung des gegenwärtigen Standes der Frage von LANGSTEIN, *Ergebn. d. Physiol.*, 1. Jahrg. (1902), Bd. I, p. 63 ff. — 3) W. PALLADIN, *Ber. bot. Ges.*, Bd. VII, p. 126 (1889). — 4) O. LOEW, *Hofmeisters Beitr.*, Bd. I, p. 567 (1902). — 5) Vgl. LANGSTEIN, l. c., p. 105; BENDIX, *Zeitschr. phys. Chem.*, Bd. XXXII, p. 479 (1901); WOHLGEMUTH, *Centr. f. Physiol.*, 1900, p. 366; B. SCHÖNDORFF, *Pflüg. Arch.*, Bd. LXXXVIII, p. 339 (1902). — 6) Vgl. hierzu: LANGSTEIN, *Verhandl. Ges. Naturforsch. Kassel*, 1903, Bd. II, p. 430; C. NEUBERG u. SILBERMANN, *Ber. chem. Ges.*, Bd. XXXVII, p. 341 (1904). — 7) Hierzu: S. LANG, *Hofmeist. Beitr.*, Bd. V, p. 321 (1904).

hydraten in der Verdunklung im Zusammenhange mit dem Eiweißerfall durch ausführliche analytische Daten klarzulegen.

Beim Wachstum von Keimlingen im Dunklen ließ sich bisher eine reichliche Bildung von Ammoniak, wie sie bei Pilzen, die auf einem an Eiweißstoffen oder Aminosäuren sehr reichen Nährsubstrat wachsen, nicht beobachten¹⁾. Der gefundene Amidstickstoff scheint fast ausschließlich in Form von Säureamiden (Asparagin, Glutamin) vorzukommen. Doch wäre eine nähere Entscheidung noch erwünscht. Die früher mehrfach ausgesprochene Behauptung, daß Stickstoff als Endprodukt des Stoffwechsels bei der Keimung erscheine [MULDER²⁾, M. SCHULZE³⁾] hat sich in den genaueren Untersuchungen hierüber, welche SCHILOESING⁴⁾ anstellte, als unrichtig ergeben. Desgleichen ist es durch die vorliegenden Untersuchungen hinreichend bewiesen, daß die von BELZUNG und anderen Autoren vertretene Ansicht, als ob in den Keimpflanzen auf Kosten des Eiweiß-N Salpetersäure gebildet werden könnte, nicht zutrifft [SCHULZE⁵⁾].

Bei der Würdigung der Bedeutung, welche die Ansammlung einzelner Aminosäuren, vor allem des Asparagins, in verdunkelten Keimlingen besitzt, ist nicht zu übersehen, daß die betreffende Umsetzung in keiner Weise eine hervorragende Eignung gerade dieser einen Aminosäure als Stickstoffmaterial zur Eiweißregeneration beweisen kann. HARTIG⁶⁾, dem das Verdienst zuzuschreiben ist, die große Verbreitung des Asparagins bei der Keimung frühzeitig erkannt zu haben, schrieb dem „Gleis“, wie er die kristallisierbaren Produkte des Eiweißerfalles nannte, eine ähnliche Rolle zu, wie dem Zucker im Kohlenhydratstoffwechsel. Auch BORODIN⁷⁾ meinte, daß es zum normalen Eiweißstoffwechsel gehöre, daß fortdauernd Asparagin gebildet und weiter verarbeitet werde. Wenig begründete Hypothesen, welche dem Asparagin eine wichtige konstante Rolle bei der Eiweißregeneration zuschrieben, waren jene von C. O. MÜLLER⁸⁾ und MERCADANTE⁹⁾. Andererseits hatte früher BOUSSINGAULT¹⁰⁾ das Asparagin geradezu für ein dem Harnstoff vergleichbares Stoffwechselendprodukt erklärt, welches aber durch Vermittlung der Wirkung des Lichtes noch Verwendung im Stoffwechsel finden könne.

In einer ähnlichen Lage wie eine Asparagin speichernde Keimpflanze im Dunklen, die keine Gelegenheit hat, ihren aufgebrauchten Vorrat an Kohlenhydraten genügend zu ergänzen, befindet sich etwa ein Pilz auf einem zuckerarmen aber aminosäure- respektive albumosenreichen Nährboden, Wir wissen von letzterem (vgl. p. 94), daß er reichlich oxalsaures Ammoniak formiert auf Kosten der Aminosäuren,

1) Frühere Angaben: HOSAEUS, Jahresber. Agrik.-Chem., 1867, p. 100; RAUWENHOFF, *Linnaea*, 1859—60, Bd. XXX, p. 219 dürften bakterielle Prozesse nicht ausgeschlossen haben. Über kleine NH_3 -Mengen in Keimpflanzen vgl. SCHULZE u. CASTORO, *Zeitschr. physiol. Chem.*, Bd. XXXVIII, p. 202 (1903); GODLEWSKI, *Krakauer Akad.*, 1903. — 2) MULDER, *Physiol. Chem.* (1844), p. 849. — 3) M. SCHULZE, *Journ. prakt. Chem.*, Bd. LXXXVII, p. 129 (1862). — 4) TH. SCHLOESING, *Compt. rend.*, Tome CXX, p. 1278 (1895). Auch schon ATWATER u. ROCKWOOD, *Amer. chem. Journ.*, Vol. VIII, p. 327 (1887) kamen zu dieser Ansicht. Ferner neuestens N. CASTORO, *Landw. Versuchst.*, Bd. LX, p. 41 (1904). — 5) E. SCHULZE, *Zeitschr. physiol. Chem.*, Bd. XXII, p. 82 (1896). — 6) TH. HARTIG, *Entwicklungsgesch. d. Pflanzenkeims* (1858), p. 128. — 7) BORODIN, *Bot. Ztg.*, 1878, p. 801. Vgl. auch E. SCHULZE, *Landw. Jahrb.*, 1880, p. 730. — 8) C. O. MÜLLER, *Ein Beitrag z. Kenntn. d. Eiweißbildg.*, Dissert. Leipzig, 1886. — 9) MERCADANTE, *Ber. chem. Ges.*, Bd. VIII, p. 823 (1875). — 10) BOUSSINGAULT, *Compt. rend.*, Tome LVIII, p. 917. Auch PRIANICHNIKOFF, *Versuchst.*, Bd. XLVI, p. 458 (1896).

finden hingegen bei den Keimpflanzen nur die Bildung von Asparagin, die wir kaum mit dem Stoffwechselprozeß des Pilzes chemisch parallelisieren können. Manche physiologischen Gesichtspunkte könnten es nahelegen, in beiden Fällen oxydative Veränderungen der Eiweißhydratationsprodukte anzunehmen. PALLADIN¹⁾, O. LOEW²⁾ und andere Forscher [auch E. SCHULZE und CASTORO³⁾] haben in der Tat das Wesen der Asparaginbildung in Oxydationsprozessen gesucht, und der erstgenannte Autor das Asparagin in etwas einseitiger Weise geradezu als „Nebenprodukt der transitorischen Stärkebildung“ hingestellt. Doch fehlt wohl noch jede festere chemische Basis auf diesem Gebiete, und man muß sich gestehen, daß das Wesen der Asparaginbildung derzeit noch gänzlich in Dunkel gehüllt ist. Die Oxydationshypothese wäre auch dann noch nicht als einwandfrei bewiesen zu betrachten, wenn es sich durch weitere Untersuchungen bewahrheiten sollte, daß die Asparaginspeicherung im sauerstofffreien Raume, wie PALLADIN behauptet hatte, sistiert wird.

Nach den Darlegungen von PRIANISCHNIKOFF⁴⁾ findet ein Parallelismus zwischen der Kurve des Eiweißzerfalls und der Kurve der Asparaginbildung in der Keimpflanze statt, und die beiden Maxima fallen sehr nahe zeitlich aneinander. Doch wissen wir derzeit noch nicht im mindesten, welche primären Produkte der Proteolyse das hauptsächlichste Material zur Asparaginbildung abgeben, da hinreichend genaue Methoden zur Eruiierung des jeweils vorhandenen Gemisches von Aminosäuren in den Keimlingen noch fehlen. Auch in der letzten Arbeit von SCHULZE und CASTORO tritt dies sehr stark hervor, und es war bisher nur möglich festzustellen, daß während des Keimungsverlaufes und der Asparaginanreicherung manche Aminosäuren (bei *Lup. albus* Tyrosin, Leucin, auch Arginin) verschwinden, ohne daß wir sagen können (mit Ausnahme des Tyrosins), wozu sie verbraucht werden. Bemerkt sei, daß übrigens eine Reihe regelmäßig auftretender proteolytischer Produkte, wie Glykokoll, Alanin, Tryptophan, Pyrrolidinkarbonsäure und manche andere noch nicht in Keimlingen nachgewiesen sind. Es ist daher vor allem zu entscheiden, was mit diesen Stoffen, die primär wohl aus dem Reserveeweiß entstehen müssen, im Keimungsstoffwechsel geschieht, und ob sie mit der Asparaginentstehung in Zusammenhang gebracht werden können.

Aus neueren Beobachtungen von SCHULZE⁵⁾ geht hervor, daß in Keimlingen der Eiweißverlust und die Asparaginbildung im Dunklen um so energischer ist, je weniger stickstoffreiches Reservematerial im Verhältnis zu Eiweißstoffen vorhanden ist. Je mehr stickstoffreiches Reservematerial zur Verfügung steht, desto weniger weit geht die Verarmung an Eiweiß. In dieser Hinsicht ist es auch biologisch bemerkenswert, daß kohlenhydratreiche Samen relativ viel weniger Eiweißstoffe als Reservematerial speichern als Fettsamen, bei denen die Mobilisierung des N-freien Materials wahrscheinlich nicht so rasch möglich ist. Versuche von PRIANISCHNIKOFF⁶⁾ und SCHULZE⁷⁾ haben gezeigt, daß asparagin-

1) S. Ann. 3, p. 184. — 2) O. LOEW, Journ. prakt. Chem., Bd. XXXI, p. 137; Chemik.-Ztg., 1896; PRIANISCHNIKOFF, Landw. Versuchst., Bd. XLVI, p. 450 (1896), nimmt eine mehr unentschiedene Stellung in dieser Frage ein. — 3) SCHULZE u. CASTORO, l. c. (1903), p. 202. — 4) N. PRIANISCHNIKOFF, Ber. bot. Ges., Bd. XVII, p. 151 (1899). — 5) E. SCHULZE, Landw. Jahrb., Bd. XVII, p. 683 (1888); Bd. XXVII, p. 516 (1898); Zeitschr. phys. Chem., Bd. XXIV, p. 18 (1897). — 6) N. D. PRIANISCHNIKOFF, Landw. Versuchst., Bd. LII, p. 347 (1899). — 7) E. SCHULZE, Landw. Versuchst., Bd. LV, p. 33 (1901). Über die Biochemie des Asparagins ferner PRIANISCHNIKOFF, Ber. bot. Ges., Bd. XXII, p. 81 (1904). Auch A. EMMERLING, Versuchst., Bd. LIV, p. 215 (1900) sieht das Asparagin für ein sekundäres Umsetzungsprodukt an.

reiche Keimlinge, wenn sie wieder an das Licht gebracht wurden und assimilieren können, nicht sofort Abnahme des Asparagin zeigen, sondern erst weitere Asparaginvermehrung und wochenlang nachher erst Asparaginverminderung aufweisen können. Natürlich darf man daraus keinen Beweis gegen die Bedeutung des Asparagins im Eiweißstoffwechsel ziehen, wenn auch unter diesen speziellen Bedingungen trotz Lichtzutritt und Kohlenhydratbildung nicht sofort ein rascher Verbrauch des Asparagin einsetzt.

Im übrigen ist hinsichtlich der kausalen Beziehung zwischen Zuckerverarmung und Asparaginspeicherung, welche durch PFEFFER aufgedeckt worden ist, wenig Neues an Tatsachen in der Folgezeit hinzugekommen. KINOSHITA und LOEW¹⁾ gaben an, daß man nicht nur durch Zuckerrückfuhr, sondern auch durch Darreichung von 1 Proz. Glycerin bei verdunkelten Sojakeimlingen die Asparaginbildung verhindern und die Eiweißregeneration unterhalten könne; ja sogar Methylalkohol soll eine Wirkung entfalten.

Daß der Prozeß der Asparaginspeicherung und Eiweißregeneration auch von Faktoren abhängen kann, welche bisher gar nicht berücksichtigt wurden, zeigen die Befunde von G. BALICKA IWANOWSKA²⁾ wonach auch die Abwesenheit von Mineralsalzen im Substrate die Anhäufung von Asparagin in Keimlingen begünstigt, und es scheint hierbei ein Mangel an Kalksalzen eine Rolle in der Behinderung der Eiweißregeneration zu spielen. Übrigens waren diese Pflanzen am Lichte kultiviert, und es ist möglich, daß der Einfluß als ein indirekter, auf dem Wege einer Beeinflussung der Assimilationsenergie zustande kommender zu betrachten ist.

Der Prozeß der Eiweißregeneration selbst muß als gänzlich unbekannt angesehen werden, und es ist mir nicht möglich, den Folgerungen von LOEW³⁾ für die hohe Bedeutung des Asparagins für Konstitution und Aufbau der Eiweißstoffe beizustimmen. Daß auch Reizwirkungen im Sinne einer Förderung der Eiweißregeneration vorkommen können, haben die interessanten Erfahrungen von ZALESKI⁴⁾ über Ätherisierung gezeigt.

Vierunddreißigstes Kapitel: Die Bildung der Reserveproteide während der Samenreifung.

Die spärlichen Untersuchungen, welche bezüglich der Eiweißbildung in reifenden Samen vorliegen, haben eigentlich nur die eine Tatsache zutage gefördert, daß Aminosäuren im unreifen Samen in größeren Mengen vorkommen, und im reifen Samen bis auf geringe Spuren verschwunden sind. SCHULZE gab für die Reifung des Samens von *Lupinus luteus* folgende Zahlen bezüglich der Abnahme des Amidstickstoffs bei der Reifung.

1) Y. KINOSHITA, Jahresber. Agrik.-Chem., 1895, p. 187; O. LOEW, Chemik.-Ztg., 1896, No. 16. — 2) G. BALICKA IWANOWSKA, Bull. Acad. Cracovie, 1903; Bot. Literaturbl., 1903, p. 278. — 3) O. LOEW, Bull. Agric. College Tokyo, Tome II, p. 393 (1897). — 4) W. ZALESKI, Bot. Centr., Bd. LXXXVII, p. 277 (1901).

	22. Juli	12. August	19. Aug.	26. Aug.	13. Sept.
Der Amid-N betrug	1,36	0,316	0,306	0,364	0,123

EMMERLING¹⁾ untersuchte den reifenden Samen von *Vicia Faba*. In Prozenten der Trockensubstanz war enthalten im Samen an:

	Gesamt-N	Eiweiß-N	Nicht-protein-N	Aminosäure-N	abspaltbarer Amid N	Gesamt-Amid-N
Am 28. Juli	6,65	3,51	3,14	0,844	0,053	0,897
" 7. August	5,10	2,95	2,15	0,887	0,225	1,112
" 13. "	—	—	—	—	—	—
" 18. "	8,77	7,63	1,14	0,342	0,153	0,495
" 1. September	4,38	3,93	0,45	0,142	0,076	0,218
" 9. Oktober	4,43	4,2	—	0,045	0,055	0,100

In den Hülsen:

	Gesamt-N	Eiweiß-N	Nicht-protein-N	Aminosäure-N	abspaltbarer Amid N	Gesamt-Amid-N
Am 28. Juli	4,36	2,44	1,92	0,981	—	—
" 7. August	3,11	1,61	1,50	—	0,329	1,310
" 13. "	—	—	—	—	—	—
" 18. "	2,64	1,63	0,95	0,542	0,018	0,560
" 1. September	2,23	1,68	0,55	0,365	0,057	0,422
" 9. Oktober	1,62	1,09	0,53	0,024	0,007	0,031

Auch in den Untersuchungen von NEDOKUTSCHAJEW²⁾ über die Reifung des Getreides ergab sich, daß mit dem Anwachsen des Gewichtes und der Trockensubstanzmenge des Kornes der Eiweiß-N zunimmt, während der Nichtprotein-N, besonders der „Asparagin-N“, allmählich schwindet. Im Verhältnis zum Gesamtstickstoff nimmt der Protein-N stets zu und der Nichteiweiß-N ab; im Verhältnis zum Korngewicht kann der Gesamt-N abnehmen mit der Reife (Weizen, Roggen) oder zunehmen (Hafer, Gerste). Dem genannten Autor zufolge lassen sich im unreifen Weizen Albumosen nachweisen, und in allen Reifungsstadien reichliche Mengen von Stickstoffverbindungen, welche mit Phosphorwolframsäure fällbar sind. Xanthinbasen wurden nur in geringer Menge gefunden.

Auch auf die Verhältnisse des Nuklein während der Samenreifung sei noch kurz hingewiesen. AMTHOR³⁾ bestimmte den Lecithinphosphor (I), Nukleinphosphor (II) und den in verdünnter Salzsäure löslichen P (III) während der Reife der Vitissamen und fand folgende Zahlen:

	6. September	30. September	30. Oktober
	Beeren hart u. unreif	Beeren weich werdend	Beeren reif
1000 Kerne wogen	14,5960 g	17,3229 g	18,2615 g
Phosphor I	0,0039 Proz.	0,0042 Proz.	0,0048 Proz.
" II	0,0365 "	0,0422 "	0,0451 "
" III	0,0043 "	0,0037 "	0,0038 "
Verhältnis I:II:III	1:9,4:1,1	1:10:0,9	1:9,4:0,8

HANNIG⁴⁾ berichtete über Versuche, welche die Kultur von Embryonen, die unreifen Samen entnommen worden sind, zum Gegenstande haben. Tatsächlich lassen sich Embryonen aus unreifen Cruciferensamen oder Grassamen mit gutem Erfolge in künstlichen Nährlösungen zum Wachstum und zur Erreichung keimfähiger Stadien bringen, während Leguminosenembryonen bisher versagten. Obgleich die Cruciferenem-

1) A. EMMERLING, Landw. Versuchstat., Bd. XXXIV, p. 1 (1887). Für *Lupinus* vgl. G. ANDRÉ, Compt. rend., Tome CXXXIX, p. 805 (1904). — 2) N. NEDOKUTSCHAJEFF, Versuchst., Bd. LVI, p. 303 (1902); Bd. LVIII, p. 275 (1903). — 3) C. AMTHOR, Zeitschr. phys. Chem., Bd. IX, p. 138 (1885). — 4) E. HANNIG, Bot. Ztg., 1904 (I), p. 45.

bryonen (Raphanus, Cochlearia) in Zuckerlösung unter Zusatz von Mineralsalzen und KNO_3 oder Asparagin Wachstum zeigten, so war dennoch nach den Angaben HANNIGS keine Zunahme des absoluten Stickstoff- und Eiweißgehaltes an ihnen nachzuweisen. Nur bei Darreichung von Albumosen (WITTE-Pepton) glaubt HANNIG einen namhaften Eiweißgewinn der Embryonen beobachtet zu haben. Doch würden zu letzterem Schlusse noch weitere Untersuchungen erwünscht sein, wozu die Raphanus-embryonen ein sehr geeignetes Material zu sein scheinen.

Fünfunddreißigstes Kapitel: Der Eiweißstoffwechsel unterirdischer Speicherorgane.

§ 1.

Die Reserveproteide in unterirdischen Speicherorganen.

Die bisher angestellten Untersuchungen haben ergeben, daß im ganzen die Verhältnisse der Reserveproteide in unterirdischen Speicherorganen viele Ähnlichkeiten mit den Verhältnissen, welche wir bezüglich der Samenproteide darlegen konnten, aufweisen. Doch wurden über manche wichtige Einzelheiten noch keine Aufschlüsse gegeben.

So sind die Aleuronkörner in unterirdischen Reservestoffbehältern noch sehr wenig studiert, und es ist unbekannt, in welcher Form das Reserve-eiweiß hier vorkommt. POTTER¹⁾ gibt an, zahlreiche Rhizome, Knollen etc. untersucht zu haben, ohne daß sich Proteinkörner oder Eiweißkristalle darin hätten nachweisen lassen. Nur in den Zwiebeln von *Narcissus poeticus* fanden sich ziemlich große Aleuronkörner einzeln in den Zellen. Bekannt sind ferner die in den äußersten Parenchymlagen der Kartoffelknolle vorkommenden Eiweißkristalle.

Genauer chemisch untersucht sind erst sehr wenige Reserveproteide von unterirdischen Speicherorganen. Am besten bekannt ist das Reserveprotein der Kartoffel, mit welchem sich bereits RITTHAUSEN und ZÖLLER²⁾ beschäftigten, und welches OSBORNE und CAMPBELL als Tuberin bezeichnet haben. Schon ZÖLLER hob hervor, daß diese Substanz globulinartige Eigenschaften besitze. Es ist in 10-proz. Kochsalzlösung löslich und teilt die Haupteigenschaften der Phytovitelline aus Samen. OSBORNE und CAMPBELL³⁾ gaben für das Tuberin folgende Analysenwerte: C 53,61 Proz., H 6,85 Proz., N 16,24 Proz., S 1,25 Proz., O 22,05 Proz. Es ist aus seiner NaCl-Lösung durch Ansäuern mit Essigsäure fällbar, aussalzbar durch MgSO_4 , NaCl, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, und koaguliert bei 60—65°. Ob es phosphorhaltig ist, sollte nochmals geprüft werden. In Begleitung des Tuberin wurden noch sehr geringe Mengen von Proteose erhalten. Ähnliche Eigenschaften, wie dem Tuberin mögen auch nach den Angaben von VINES und GREEN⁴⁾ dem Reserveprotein der Asparaguswurzel zukommen, welches gleichfalls in Wasser unlöslich und in Neutralsalzlösungen löslich ist; außerdem wurde in

1) C. POTTER, Proc. Cambridge Phil. Soc., Vol. IV, p. 331 (1883). — 2) Ph. ZÖLLER, Ber. chem. Ges., Bd. XIII, p. 1064 (1880). — 3) Th. OSBORNE u. CAMPBELL, Journ. Amer. chem. soc., Vol. XVIII, p. 575 (1896); GRIESSMAYER, Die Proteide der Getreidearten etc., p. 232; Chem. Centr., 1896, Bd. II, p. 433. — 4) S. H. VINES u. J. R. GREEN, Proc. Roy. Soc. Lond., Vol. LII, p. 130 (1893).

der Spargelwurzel nur nicht eiweißartige Stickstoffverbindungen vorgefunden.

Bemerkenswert ist die Darstellung eines mucinartigen Eiweißkörpers aus Dioscoreaknollen durch ISHII¹⁾. Der Schleim der Yamswurzeln (*D. japonica* Humb. und *D. Batatas* Dec.) ist aus seinen Lösungen mit Essigsäure fällbar. ISHII benutzte zur Isolierung des Dioscoreamucins die Methode von OBOLENSKY²⁾. Dieses Phytomucin ist wenig löslich in 2-proz. Kalilauge, starken Mineralsäuren und konzentrierter Essigsäure; Pepsin greift es nicht an, wohl aber leicht alkalische Trypsinlösung. Es zeigt Xanthoprotein-, Biuret- und MILLONsche Reaktion und ist durch Tannin fällbar. Einige Zeit mit Schwefelsäure gekocht, liefert es Cu-reduzierende Substanz und Pepton. Seine Zusammensetzung war:

	Proz. C	Proz. H	Proz. N	Proz. S + O
Dioscoreamucin	52,82	7,53	14,20	25,05
Gallenmucin nach LANDWEHR	53,09	7,60	13,80	25,04

Es enthielt noch 0.41 Proz. Asche. Dieses in den Dioscoreaknollen etwa zu 8 Proz. der Trockensubstanz vorkommende Mucin ist hinsichtlich seiner Bedeutung als Reservestoff allerdings noch zweifelhaft.

Die vorhandenen analytischen Daten über die Quantität der Reserveproteide in Wurzeln, Rhizomen, Knollen und Zwiebeln lassen viel zu wünschen übrig, insofern, als die Ruhezeit und Vegetationszeit nicht berücksichtigt wurde.

Als perennierende Speicherorgane bieten die Rhizome, Knollen, Zwiebeln etc. naturgemäß ganz andere biologische Verhältnisse als die Samen, und wir finden Reserveprotein in der Ruhezeit in maximaler Anhäufung, während die Quantität der Aminosäuren ihr Minimum erreicht hat: während der Vegetationszeit stellt die jeweils nachweisbare Menge von Reserveproteiden analog der Stärke den Überschuß der Produktion über den Verbrauch dar, welcher mannigfachen regelmäßigen und unregelmäßigen Schwankungen unterliegt. Über die begleitenden Aminosäuren vergleiche man die Darstellung im nächsten Paragraphen. Es hat übrigens HOLDEFLEISS³⁾ für die Kartoffelknollen gezeigt, wie bedeutende Schwankungen (unabhängig vom Knollengewicht und Stärkegehalt) vorkommen können (6,18 bis 11,52 Proz. der Trockensubstanz). Im Mittel enthält die Kartoffelknolle 2,34 Proz. der frischen und 8,83 Proz. der Trockensubstanz an Eiweiß. In einzelnen Fällen gibt übrigens der Reserveproteingehalt unterirdischer Speicherorgane den Samen wenig nach und kann bis 25 Proz. der Trockensubstanz erreichen.

Der Literatur seien nachfolgende Zahlenangaben entnommen:

	Wasser	„Rohprotein“	
Cyperac.: <i>Cyperus esculentus</i>	7,1	0,87	LUNA. Lieb. Ann., Bd. LXXVIII, p. 370 (1851).
Knollen			
Liliac.: <i>Erythronium Dens canis</i>	9,405	5,162	DRAGENDORFF, Bot. Jahresber., 1878, Bd. I, p. 296.
Zwiebel			
<i>Lilium tigrinum</i> Zwiebel	-	15,79	KELLNER, Landw. Versuchst., Bd. XXX, p. 12.
<i>Allium Cepa</i>	-	12,25	KÖNIG, Chemie d. menschl. Nahr.
„ <i>sativum</i> “	-	19,13	f. u. Gemüßk., Bd. I.

¹⁾ 1. ISHII, Landw. Versuchst., Bd. XLV, p. 434 (1894); Beihfte bot. Centr., Bd. VI, p. 20 (1896); Bull. Coll. Agricult. Tokyo. Tome II, p. 97 (1894). —

²⁾ OBOLENSKY, Hoppe-Seylers med.-chem. Untersuch. (1871), p. 590. — ³⁾ HOLDEFLEISS, Biederm. Centr., 1880, S. 120.

	Wasser	„Rohprotein“	
Irid.: <i>Iris germanica</i> Rhizom	.	8,68	PASSERINI, Jahr. Agrik.-Chem., 1892, p. 178.
Dioscor.: <i>Dioscorea alata</i> Knoll.	65,95	1,06	PECKOLT, Bot. Jahresber., 1885, Bd. I, p. 78.
<i>Dioscorea aculeata</i> L.	67,23	1,88	
„ <i>dodecantha</i> Vell.	68,43	1,01	
„ <i>piperifolia</i>	55,83	2,97	
„ <i>atropurpurea</i>	71,42	2,87	
„ <i>subhastata</i> Vell.	74,75	1,90	
„ <i>vulgaris</i> Miqu.	67,12	1,03	
„ <i>sinuata</i> Vell.	75,63	1,76	
„ <i>sativa</i> L.	68,69	2,17	
„ <i>bulbifera</i> L.	69,08	0,89	
„ <i>Batatas</i> Dec.	70,85	0,91	HECKEL u. SCHLAGDENHAUFFEN, Just, 1893, Bd. II, p. 464.
„ <i>brasiliensis</i> W.	81,28	0,82	
„ <i>bulbifera</i>	69,23	1,27	
„ <i>japonica</i>	.	11,74	KELLNER, l. c.
Aroid.: <i>Colocasia antiquorum</i>	.	10,81	
<i>Conophallus</i> Konjaku	.	12,50	BUSSE, Bot. Jahresb., 1893, Bd. II, p. 472.
<i>Xanthosoma violaceum</i>	.	14,88	
„ <i>sagittifolium</i>	.	12,49	
<i>Alocasia indica</i>	.	3,91	KÖNIG, l. c.
„ <i>niacorrhiza</i>	.	1,74	
Alismac.: <i>Sagittaria sagittifolia</i>	.	21,26	
Zingiber.: <i>Zingiber officinale</i>	.	8,11	A. E. LEACH, Chem. Centr., 1904, Bd. II, p. 1621.
<i>Curcuma Zedoaria</i> Rosc.	.	1,72	
<i>Curcuma</i>	8,07—	6,06—	
	9,08	10,81	
<i>Hedychium spicatum</i>	.	1,9	THRESH, Just, 1884, Bd. I, p. 187.
<i>Alpinia officinarum</i>	.	2,55	
Balanophor.: <i>Helosis guyanensis</i>	75,97	0,78	PECKOLT, Just, 1881, Bd. I, p. 116.
<i>Lophophytum mirabile</i>	49,08	0,69	
Polygon.: <i>Rumex hymenosepalus</i> Torr.	11,17	5,21	WITTMACK, Just, 1887, Bd. II, p. 497.
Chenopod.: <i>Beta vulgaris</i>	.	5,5	KÖNIG, l. c.
„ <i>Zuckerrübe</i>	.	7,15	
Basellac.: <i>Boussingaultia baselloides</i>	.	15,44	
Nymph.: <i>Nelumbo nucifera</i>	.	7,75	KELLNER, Jahrb. Agrik.-Chem., 1884, p. 409.
<i>Nuphar luteum</i>	.	3,99	GRÜNING, Ber. chem. Ges., Bd. XVI, p. 969 (1883).
<i>Nymphaea alba</i>	.	4,06	
Crucifer.: <i>Brassica Napus</i> esculent.	.	12,65	KÖNIG, l. c.
„ <i>rapa rapifera</i>	.	12,83	
<i>Raphanus sativus</i>	.	14,46	
„ <i>Radieschen</i>	.	18,79	
<i>A Armoracia rusticana</i>	.	11,60	
Saxifrag.: <i>Heuchera americana</i>	8,08	1,5	PEACOCK, Just, 1892, Bd. II, p. 389.
Legumin.: <i>Apios tuberosa</i>	.	10,62	KÖNIG, l. c.
„	70,685	4,058	C. BRIGHETTI, Chem. Centr., 1900, Bd. I, p. 915.
Vitac.: <i>Vitis sessiliflora</i>	66,25	0,83	PECKOLT, Just, 1893, Bd. II, p. 468.
Euophorb.: <i>Manihot Aipi</i>	61,3	0,64	EWELL u. WILEY, Jahrb. Agr., 1894, p. 213.
„ <i>utilissima</i>	.	3,62	KÖNIG, l. c.
Umbellifer.: <i>Peucedanum eurycarpum</i>	10,3	9,63	TRIMBLE, Just, 1890, Bd. I, p. 91.
<i>Peucedanum Canbyi</i>	7,9	3,25	
<i>Pastinaca sativa</i>	.	6,77	KÖNIG, l. c.
<i>Sium Sisarum</i>	.	10,44	
<i>Apium graveolens</i>	.	9,31	
<i>Chaerophyllum bulbosum</i>	.	11,23	
„ <i>Prescottii</i>	.	13,33	
<i>Daucus carota</i>	.	9,31	YVON, Just, 1877, p. 663.
<i>Thapsia garganica</i>	?	1,35	
<i>Silphium perfoliatum</i>	?	0,62	

	Wasser	Rohprotein ¹⁾	
Primul.: Cyclamen europaeum	73,5	2,48	MICHAUD, Just, 1887, Bd. I, p. 183.
Solanac.: Solanum tuberosum	75,9	2,62	Jahresber. Agr.-Ch., 1887, p. 421.
peruanische Kartoffel		2,66	MEISE, Chem. Ztg., 1881, p. 651.
Convolvul.: Ipomoea Batatas	62,8	2,0	A. MAYER, Jahr. Agr.-Ch., 1881, p. 147.
Labiatae.: Stachys tubrifera		5,3	STROMER u. STIFT, Ber. chem. Ges., Bd. XXV, Ref., p. 386 (1892). Von N-Substanzen waren: 19 % Eiweiß, 8,1 % Nuklein, 7,8 % Ammoniak, 43,0 % Aminosäureamide, 16,3 % Aminosäuren. 5,8 % nicht näher bestimmt.
Rubiaceae: Uragoga Ipecacuanha	10,85	3,1	CRIPPS u. WHITBY, Just, 1892, Bd. II, p. 376.
Composit.: Cichorium Intybus	72	1,1	KELLNER, Versuch., Bd. XXX, p. 42.
Scorzonera hispanica	—	5,31	} KÖNIG, l. c.
Helianthus tuberosus	—	8,48	
Arctium Lappa	—	12,34	

§ 2.

Die Resorption von Reserveproteiden in unterirdischen Speicherorganen.

Wenn es auch den Anschein besitzt, als ob die Prozesse bei der Mobilisierung der Reserveproteide aus Knollen, Zwiebeln und Rhizomen wesentlich der gleichen Art wären, wie die Vorgänge beim Eiweißumsatz in keimenden Samen, so ist doch einige Vorsicht in der Parallelisierung geboten, da die vorhandenen Untersuchungen erst sehr wenig erschöpfende Aufklärungen gebracht haben. Es fehlt noch gänzlich an systematischen analytischen Arbeiten, welche uns den Gang der Eiweißresorption in unterirdischen Speicherorganen illustrieren würden. Auch sind wichtige Fragen, wie diejenigen über Vorkommen und Wirksamkeit proteolytischer Enzyme in den unterirdischen Speichersprossen und Speicherwurzeln noch gänzlich unbearbeitet geblieben. Im wesentlichen beschränkt sich das vorhandene Tatsachenmaterial auf die Konstatierung des Vorkommens der verschiedenen Eiweißspaltungs- und Eiweißumsatzprodukte, wobei sich eine ziemliche Übereinstimmung mit den korrespondierenden Stoffen in Samenkeimlingen erwiesen hat. Von besonderem Interesse ist die Gelegenheit, große Massen von pflanzlichen Materialien, wie sie die Industrie, z. B. von der Zuckerrübe, reichlich liefert, einer näheren Untersuchung zu unterwerfen, wobei man in der Lage ist, intermediäre Stoffwechselprodukte, die nur in ganz geringer Menge erhältlich sind, sicherzustellen, und hierdurch schätzbare Winke für die Richtung spezieller Experimentaluntersuchungen erhalten kann. Im ganzen scheint aber auch unsere derzeitige Kenntnis von dem Vorkommen und Fehlen der einzelnen Eiweißumsatzprodukte noch sehr lückenhaft zu sein.

Tyrosin ist oft gefunden worden in Kartoffelknollen [SCHULZE und BARBIERI¹⁾; SCHULZE und ENGSTER²⁾], reichlich in den Knollen von Dablia [LEITGEB³⁾], in der Zuckerrübe [LIPPMANN⁴⁾], in Apium⁵⁾. Für

1) E. SCHULZE u. BARBIERI, Landw. Versuchst., Bd. XXIV, p. 167 (1879); Landw. Jahrb., Bd. XII, p. 909 (1884); Ber. chem. Ges., Bd. XII, p. 1924 (1879).

— 2) SCHULZE u. ENGSTER, Landw. Versuchst., Bd. XXVII, p. 357 (1881).

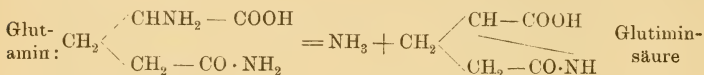
— 3) H. LEITGEB, Mittell. bot. Inst. Graz (1888), p. 215. — 4) E. v. LIPPMANN, Ber. chem. Ges., Bd. XVII, p. 2835 (1884). — 5) M. BAMBERGER u. A. LANDSIEDL, Monatsh. Chem., Bd. XXV, p. 1030 (1904).

die Betawurzel hat GONNERMANN¹⁾ den Nachweis geführt, daß das Tyrosin auch in solchen Organen sekundär auf fermentativem Wege in Homogentisinsäure im normalen Stoffwechsel übergeht. PLANTA²⁾ fand Tyrosin auch in den Knollen von *Stachys tuberosa*. So weit sich bisher urteilen läßt, weichen die Verhältnisse bezüglich Tyrosin in unterirdischen Speicherorganen kaum von der Rolle dieser Aminosäure bei der Samenkeimung ab, und kleine Mengen Tyrosin treten allgemein verbreitet auf; sekundär dürfte sich auch hier der Übergang in Homogentisinsäure regelmäßig anschließen. Phenylalanin wurde bisher noch nie von unterirdischen Speicherorganen angegeben. Leucin findet sich verbreitet, aber nie in bedeutender Menge. Nachgewiesen wurde es von der Kartoffel [SCHULZE und BARBIERI³⁾, SCHULZE⁴⁾], von der Zuckerrübe [LIPPMANN⁵⁾]; es soll in *Scorzonera hispanica* nach GORUP BESANEZ⁶⁾ fehlen. Bemerkenswert ist die Entdeckung einer dem gewöhnlichen Leucin isomeren Aminosäure in der Melasseschlempe durch EHRLICH⁷⁾. Diese, das d-Isoleucin, dreht in wässrigen Lösungen stets rechts und läßt sich durch die Leichtlöslichkeit seiner Kupferverbindung in Methylalkohol vom gewöhnlichen Leucin trennen. Diese Aminosäure ist gewiß ein weitverbreitetes Eiweißabbauprodukt. Asparagin spielt im Eiweißstoffwechsel unterirdischer Reservestoffbehälter eine ebenso hervorragende Rolle, wie bei der Keimung der Samen. In den Schößlingen von Asparagus wurde bekanntlich die Substanz von ROBIQUET⁸⁾ überhaupt zum ersten Male gefunden (1805) und späterhin legte PLISSON⁹⁾ die Identität des „Althain“ aus *Althaeasproßlingen* mit Asparagin dar. Reichlich nachgewiesen wurde es in der Kartoffel [SCHULZE¹⁰⁾]; die Kartoffelkeime enthalten im etiolierten Zustande nach SELIWANOFF¹¹⁾ etwa 3 Proz. ihrer Trockensubstanz an Asparagin. KINOSHITA¹²⁾ fand in der Wurzel von *Nelumbo nucifera* 2 Proz. Asparagin. Zuckerrübe lieferte 2—3 Proz. Asparagin¹³⁾. In den Dahliaknollen wies LEITGEB Asparagin nach. Robinia wurzeln, Stolonen von *Glycyrrhiza* und viele andere Speicherorgane erwiesen sich gleichfalls reich an Asparagin¹⁴⁾. Das homologe Glutamin ist ebenfalls verbreitet. Nachgewiesen ist es aus der Zuckerrübe [SCHULZE¹⁵⁾ mit BOSSHARD, BARBIERI und anderen Mitarbeitern], aus

1) GONNERMANN, Pflüg. Arch., Bd. LXXXII, p. 289 (1900). — 2) A. v. PLANTA, Ber. chem. Ges., Bd. XXIII, p. 1699 (1890). — 3) SCHULZE u. BARBIERI, Landw. Versuchst., Bd. XXIV, p. 167 (1880); Ber. chem. Ges., Bd. XII, p. 1924 (1879). — 4) SCHULZE, Landw. Jahrb., Bd. XII, p. 909 (1884). — 5) S. Ann. 4, p. 192. — 6) GORUP BESANEZ, Ber. chem. Ges., Bd. VII, p. 569 (1874). — 7) F. EHRLICH, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVII, p. 1819 (1904); Biochem. Centr., Bd. II, Ref. No. 468 (1904). — 8) ROBIQUET, jun., Ann. chim., Tome LV, p. 152 (1805); VAUQUELIN u. ROBIQUET, ibid., Tome LVII, p. 88 (1806). Vgl. auch DELAVILLE, ibid., Bd. XLI, p. 298 (1802). — 9) A. PLISSON, Ann. chim. phys. (2), Tome XXXVI, p. 175 (1827); BACON, ibid., Tome XXXIV, p. 201 (1827); WITTSTOCK, Pogg. Ann., Bd. XX, p. 346 (1830). — 10) SCHULZE, Landw. Jahrb., Bd. XII, p. 909 (1884); SCHULZE u. BARBIERI, Landw. Versuchst., Bd. XXI, p. 63 (1878); SCHULZE u. ENGSTER, Landw. Versuchst., Bd. XXVIII, p. 357 (1882). — 11) TH. SELIWANOFF, Landw. Versuchst., Bd. XXXIV, p. 414 (1887); Beihefte bot. Centr., Bd. II, p. 107 (1892). — 12) Y. KINOSHITA, Chem. Centr., 1896, Bd. I, p. 45. — 13) DUBRUNFAUT, CHAMPION u. PELLET, Ber. chem. Ges., Bd. IX, p. 724 (1876); SCHULZE u. URICH, Landw. Versuchst., Bd. XVIII, p. 296 (1875); Bd. XX, p. 193 (1877). Vgl. auch SCHEIBLER, Ber. chem. Ges., Bd. II, p. 296 (1869). — 14) Vgl. die Angaben in HUSEMANN u. HILGER, Pflanzenstoffe, 2. Aufl., p. 264—265. — 15) SCHULZE, Ber. chem. Ges., Bd. X, p. 85, 199 (1877); SCHULZE u. BOSSHARD, Ber. chem. Ges., Bd. XVIII, p. 390 (1885); SCHULZE u. URICH, Versuchst., Bd. XX, p. 193 (1877); SCHULZE, Landw. Jahrb., Bd. XII, p. 909 (1884); SCHULZE u. BOSSHARD, Ber. ch. Ges., Bd. XVI, p. 312 (1883); Versuchst., 1883, p. 298; ibid., Bd. XXXII, p. 129 (1885). Darstellung: EUG. SELLIER, Chem.

den Knollen von *Stachys tuberosa* [PLANTA¹⁾], durch SCHULZE²⁾ in einer Reihe von Cruciferen *Raphanus*, *Brassica* und Umbelliferen (*Daucus*, *Apium*). Erwähnenswert scheint mir die Auffindung der α -Oxyglutarsäure durch LIPPMANN³⁾ in der Rübenmelasse. Diese Säure kann durch hydrolytische Spaltung neben Ammoniak aus Glutaminsäure entweder intravital oder postmortal durch Fermentwirkung entstehen:

$\text{COOH} \cdot \text{CHNH}_2 \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{COOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_3 + \text{COOH} \cdot \text{CHOH} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{COOH}$
Diesbezügliche Nachforschungen wären sehr erwünscht. Die nahe verwandte Glutaminsäure, welche ohne H_2O -Aufnahme durch NH_3 -Abspaltung aus Glutamin hervorgeht:



hat LIPPMANN⁴⁾ gleichfalls in der Melasse aufgefunden. Natürlich ist für diese Stoffe auch an einen artifiziellen Ursprung im Fabrikationsprozesse zu denken. Ein weiterer interessanter Befund LIPPMANN⁵⁾ ist die Konstatierung der Citrazinsäure oder $\alpha\alpha'$ -Dioxy- γ -Pyridinkarbonsäure im Rübensafte, für welche aber Beziehungen zur Eiweißspaltung vor der Hand chemisch nicht gegeben sind.

Von Diaminosäuren ist wenigstens das Arginin in unterirdischen Speicherorganen verbreitet nachgewiesen. SCHULZE⁶⁾ fand es in Steckrübe, Topinambur, *Ptelea trifoliata* und Zichorienwurzel. 4000 g Steckrübe lieferten 0,9 g Arginin. Das vielleicht als Zersetzungsprodukt des Arginin aufzufassende Guanidin fand LIPPMANN⁷⁾ neben Arginin im Rübensafte. Aus Kartoffelknollen isolierte SCHULZE kleine Mengen von Arginin, Histidin und Lysin.

Ammoniak wurde durch PELLET⁸⁾ in den Diffusionssäften der Zuckerrübe in größerer Menge nachgewiesen und soll als Ammoniakmagnesiumphosphat darin vorkommen. Die Bedeutung dieses Bestandteiles gegenüber dem Eiweißumsatze im lebenden Organ ist durchaus ungewiß und wäre durch weitere Untersuchungen noch aufzuklären. Zweifelhaft sind noch die Angaben über Vorkommen von Proteosen und Peptonen in Kartoffel und Zuckerrübe⁹⁾, welche durch neuere Methoden noch nicht bestätigt worden sind. Immerhin ist das native Vorkommen kleiner Albumosenmengen, nach anderen Analogien zu schließen, recht wahrscheinlich.

Nukleinbasen sind in kleiner Menge in Knollen, Rhizomen etc. wohl stets zugegen. Hypoxanthin im Kartoffelsafte (3—4 mg auf 100 ccm Saft) wurde von SCHULZE und BARBIERI¹⁰⁾ gefunden. In dem Zuckerrübensafte lassen sich nach den Angaben von LIPPMANN¹¹⁾ Xan-

Centr., 1904, Bd. I, p. 789; K. ANDRIK, Zeitschr., Zuckerindustrie in Böhmen, Bd. XXVII, p. 665 (1904).

1) S. Ann. 2, p. 193. — 2) SCHULZE, Ber. chem. Ges., Bd. XXIX, p. 1882 (1896); Versuchst., Bd. XLVII, p. 33 (1896). — 3) E. v. LIPPMANN, Ber. chem. Ges., Bd. XV, p. 1156 (1882). — 4) LIPPMANN, ibid., Bd. XVII, Ref. 171 (1884). — 5) LIPPMANN, Ber. chem. Ges., Bd. XXVI, p. 3061 (1893). — 6) E. SCHULZE, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXI, p. 43 (1895); Landw. Versuchst., Bd. LIX, p. 331 (1904). — 7) LIPPMANN, Ber. chem. Ges., Bd. XXIX, p. 2645 (1896). — 8) PELLET, Biedermanns Centr., 1880, p. 673; Compt. rend., Tome XC, p. 876, 927 (1880). — 9) Hierzu SCHULZE u. ENGSTER, l. c.; A. RÜMLER, Chem. Centr., 1898, Bd. I, p. 1212. — 10) SCHULZE u. BARBIERI, Landw. Versuchst., Bd. XXVIII, p. 111 (1882); Ber. chem. Ges., Bd. XV, p. 2383 (1882); Landw. Jahrb., Bd. XII, p. 909 (1884). — 11) LIPPMANN, Ber. chem. Ges., Bd. XXIX, p. 2645 (1896).

thin, Hypoxanthin, Guanin, Adenin, aber auch das im Pflanzenreiche sonst nirgends gefundene Carnin $C_7H_5N_4O + H_2O$ (im Fleischextrakte vorkommend), ferner Allantoin, Vernin und Vicin nachweisen. Über die Bestimmung der Nukleinbasen im Saft der Zuckerrübe sind ferner die Angaben von BRESLER¹⁾ zu vergleichen, wo auch über Vorkommen von Heteroxanthin im Rübensafte berichtet wird. Über die Verhältnisse des Eiweißphosphors in Knollen hat UMIKOFF²⁾ Mitteilungen gemacht. Von dem Gesamtphosphor der Kartoffelknolle entfallen nach diesem Autor in Prozenten auf den Eiweiß-P 60 Proz., auf anorganische Phosphate 34 Proz., auf Lecithin-P 6 Proz., ähnlich wie bei Samen.

§ 3.

Die Eiweißbildung in unterirdischen Speicherorganen.

Während des Vegetationsganges der perennierenden Speicherorgane schreiten wohl stets Eiweißbildung und Eiweißspaltung nebeneinander her, ähnlich wie die Bildung und Lösung der Stärke. Anwachsen des Eiweißgehaltes ist nur der Ausdruck des Überwiegens der Eiweißbildung respektive Eiweißregeneration über den Eiweißverbrauch, ein Verhältnis, welches wohl maximale Werte beim Heranwachsen jugendlicher Knollen und Rhizome erreicht. Einige Daten über die Zunahme des Eiweißgehaltes während der Ausbildung der Kartoffelknollen hat HUNGERBÜHLER³⁾ geliefert, aus denen auch zugleich hervorgeht, wie der Gehalt an nicht-eiweißartigen Stickstoffverbindungen (wohl der Hauptsache nach Aminosäuren) gleichzeitig ansteigt.

Die Knollen enthielten am	23. Juni	30. Juni	7. Juli	} in Prozenten der Frisch- substanz
an Trockensubstanz	17,03	20,30	19,35	
hiervon in Proz.: Gesamt-N	1,27	1,50	1,44	
Eiweiß-N	0,901	0,966	0,845	
Nichtprotein-N	0,369	0,534	0,595	
Vom Gesamt-N betrug in Proz.				
der Eiweiß-N	70,9	64,4	58,7	
der Nichteiweiß-N	29,1	35,6	41,3	
Zucker vor Inversion	6,4	0,33	0,62	
„ nach „	—	4,50	4,69	
Stärke	56,70	61,30	66,30	

Über die Eiweißregeneration in den Trieben auskeimender Speicherorgane wurde in neuerer Zeit in einer Reihe von Arbeiten durch ZALESKI⁴⁾, PRIANISCHNIKOFF⁵⁾, IWANOFF⁶⁾ berichtet.

In seiner ersten Mitteilung illustrierte ZALESKI die Eiweißregeneration beim Austreiben der Zwiebeln von *Allium Cepa* im Dunklen durch nachstehende Zahlen. Hier ist die Eiweißzersetzung bei der Keimung nicht so intensiv, als daß sie leicht untersucht werden könnte, die Regeneration aber sehr lebhaft. 10 Zwiebeln hatten ein Frischgewicht von 43,5 g. Die angewendeten Zwiebeln hatten

1) H. W. BRESLER, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XLI, p. 535 (1904). — 2) UMIKOFF, zit. bei ZALESKI, Ber. bot. Ges., Bd. XX, p. 427 (1902). — 3) F. HUNGERBÜHLER, Landw. Versuchst., Bd. XXXII, p. 381 (1885). — 4) W. ZALESKI, Ber. bot. Ges., Bd. XVI, p. 146 (1898); Bd. XIX, p. 331 (1901); Bot. Centr., Bd. LXXXVII, p. 277 (1901). — 5) N. PRIANISCHNIKOFF, Ber. bot. Ges., Bd. XVII, p. 151 (1899). — 6) L. IWANOFF, Landw. Versuchst., Bd. LV, p. 78 (1901).

	Ungekeimt	Nach 28-tägiger	31-tägiger Keimung
an Trockengewicht	5,8246	5,0645	4,7761
Gesamtstickstoff	0,16136	0,16019	0,1595
Eiweißstickstoff	0,05166	0,08104	0,08377
Phosphorwolframs-N	0,02525	0,02094	0,02442
Asparagin-N	0,01006	0,01552	0,01628
Vom Gesamt-N waren Eiweiß-N			
in Proz.	32	50,5	52,5

In zwei anderen Versuchen war der Eiweißgehalt von 40,9 Proz. auf 59,8 Proz. und von 49,6 Proz. auf 60,9 Proz. vermehrt worden. In den Experimenten PRIANISCHNIKOFFS war der Gehalt an Eiweiß-N in Prozenten des Gesamtstickstoffes während der Keimung von *Allium Cepa* binnen 42 Tagen von 33,3 Proz. auf 65,4 Proz. gestiegen. ZALESKI hat auch darauf aufmerksam gemacht, daß während der Winterruhe des nicht keimenden Organes der Eiweißgehalt allmählich heranwächst, so daß vom Gesamt-N der Küchenzwiebel im September bis Januar 32—33 Proz. Eiweiß-N sind, während im März bis Mai über 50 Proz. Eiweiß-N gefunden werden. Damit wird die oben geäußerte Anschauung, daß in den perennierenden Speicherorganen Anwachsen des Eiweißgehaltes nur ein Überwiegen nicht verbrauchter Materialien bedeutet und der jeweilige Eiweißgehalt nur die Resultierende zwischen Bildung und Verbrauch darstellt, durch ein weiteres Beispiel bestätigt.

Durch Zerschneiden der Organe und Herbeiführung eines Wundreizes läßt sich nach ZALESKI der Eiweißregenerationsprozeß bedeutend beschleunigen, so daß die in Stücke zerteilten Knollen, Wurzeln etc. um 10 Proz. und mehr an Eiweiß-N enthalten¹⁾. Sauerstoffzutritt ist nach ZALESKI unbedingt nötig, damit Eiweißregeneration eintreten kann. Der Gehalt an Asparagin verändert sich während der Eiweißregeneration nicht wesentlich, so daß man keinesfalls annehmen darf, daß dieser Stoff das Hauptmaterial zur Eiweißsynthese liefere. IWANOFF fand an einigen Untersuchungsobjekten gleichfalls ausgeprägte Zunahme der Eiweißstoffe bei der Keimung im Dunklen, während in anderen Speicherorganen augenscheinlich wegen des Überwiegens des Eiweißzerfalles in den untersuchten Keimungsstadien ein Plus an Eiweiß-N im Resultate nicht zum Ausdrucke kam.

In neuester Zeit hat KOVCHOFF²⁾ den beschleunigenden Einfluß von Verwundungsreizen auf die Bildung von Nukleoproteiden in der Zwiebel von *Allium Cepa* ebenfalls nachgewiesen, indem er den Phosphorgehalt des unverdaulichen Eiweißanteiles kontrollierte. Es soll hier die Steigerung noch ausgeprägter stattfinden, als bei dem verdaulichen Anteile der Eiweißstoffe.

Von mehreren Seiten³⁾ ist auch für die unterirdischen Speicherorgane die Anschauung, daß die Aminosäuren eine Vorstufe der Eiweißregeneration darstellen, gestützt worden. Doch fehlen einschlägige Experimentaluntersuchungen mit befriedigender Methodik und Fragestellung derzeit noch gänzlich.

1) Dasselbe fand HETTLINGER, Rev. gén. Bot., Tome XIII, p. 248 (1901). — 2) J. KOVCHOFF, Ber. bot. Ges., Bd. XXI, p. 165 (1903); Rev. gén. Bot., Tome XIV, p. 449 (1902). — 3) Vgl. u. a. J. A. LE CLERC, Landw. Versuchst., Bd. LIX, p. 27 (1903).

Sechsenddreißigstes Kapitel: Der Eiweißstoffwechsel in Knospen und Laubtrieben.

§ 1.

Reserveproteide.

Bei dem gänzlichen Mangel von systematischen eingehenden Untersuchungen auf diesem Gebiete läßt sich derzeit noch nichts Allgemeingültiges berichten.

Gelegentliche Beobachtungen¹⁾ lassen mich schließen, daß in Zweigen und Ästen während der Winterruhe mitunter erhebliche Mengen von Reserveeiweiß vorkommen.

Die Leptomstrahlen sind bei *Cornus sanguinea*, *Corylus Avellana*, *Ribes rubrum* der hauptsächlichste Sitz der Eiweißvorräte, während bei *Alnus glutinosa*, *Populus tremula*, *Lycium barbarum*, *Humulus* anscheinend die Parenchymlängszüge im Leptom als proteinführend hervortreten. Auch hier sind Aleuronkörner als eiweißspeichernde Zellorgane anzusehen. Chemische Untersuchungen der Reserveproteine aus holzigen Zweigen fehlen noch ganz. Da man mitunter (z. B. bei *Alnus*) schön rote Biuretreaktion beobachtet, darf man vielleicht ebenfalls an phytovitelinartige Eiweißstoffe denken, welche dieses Verhalten öfters zeigen.

Meist enthalten, wie auch SUZUKI²⁾ fand, die Knospen-selbst weniger Reserveproteide als die Rinde der Zweige im Leptomteil. Quantitative Angaben sind in der Literatur sehr spärlich zu finden. Nach KELLNER³⁾ enthalten die Schößlinge japanischer Bambusen 12,21 Proz. der Trockensubstanz an Reserveprotein, bei *Sorghum saccharatum*⁴⁾ 12,34 Proz. Zuckerrohr enthält nach KÖNIG⁵⁾ im Mittel 6,08 Proz. „Rohprotein“ in der Trockensubstanz. Für die Rinde von *Sarcocephalus esculentus* gaben HECKEL und SCHLAGDENHAUFFEN⁶⁾ 10,05 Proz. Rohprotein an; die Rinde von *Colubrina reclinata* (Rhamnacee) enthielt in Analysen von ELBOME⁷⁾ bei 6,3 Proz. Wassergehalt 6 Proz. Eiweiß. Analytische Untersuchungen über die Reserveproteide in der Zweigrinde unserer einheimischen Holzgewächse fehlen noch ganz und wären sehr erwünscht. Der Stickstoffgehalt älterer Baumrinden beträgt nach COUNCLER⁸⁾ im Maximum (*Quercus palustris*) 1,024 Proz., im Minimum (*Alnus*) 1,07 Proz. Über den Stickstoffgehalt des Holzes und der Streumaterialien des Waldes hat SCHRÖDER⁹⁾ Angaben gemacht, welche jedoch in Hinblick auf ganz verschiedene praktische Gesichtspunkte eruiert worden sind.

§ 2.

Resorption der Reserveproteide aus Baumzweigen.

Beim Austreiben der Knospen pflegt der Eiweißvorrat in dem Leptom der Zweigrinden sehr stark vermindert zu werden. Für *Rhus elegans* fand DESBARRES¹⁰⁾ bei der Untersuchung im Winter und Frühjahr:

1) F. CZAPEK, Sitz.-Ber. Wien. Akad. math.-nat. Kl., Bd. CVI, März 1897, p. 137. — 2) U. SUZUKI, Bull. Coll. Agricult. Tokyo, Vol. III, p. 253 (1897). — 3) O. KELLNER, Jahresber. Agrik.-Chem., 1886, p. 357. — 4) KELLNER, Landw. Versuchst., Bd. XXX, p. 42. — 5) KÖNIG, Chem. d. menschl. Nahr.- u. Genußm., Bd. I, p. 753 (2. Aufl.). — 6) HECKEL u. SCHLAGDENHAUFFEN, Just bot. Jahresb., 1885, Bd. I, p. 88. — 7) ELBOME, Just bot. Jahresb., 1885, Bd. I, p. 77. — 8) C. COUNCLER, Zeitschr. Forst- u. Jagdwes., 1883, p. 100. — 9) J. SCHRÖDER, Allgem. Forst- u. Jagdzeitg., 1877, p. 221. — 10) DESBARRES, Biedermanns Centr., 1879, p. 946.

im Winter 72,16 Proz. Trockensubstanz und 9,42 Proz. Eiweiß
 „ Fröhlings 66,70 „ „ „ 2,25 „ „

Für *Acer platanoides* gibt SCHRÖDER¹⁾ von der Zeit des Beginnes der Knospenentfaltung (5. April) bis zur völligen Blattentwicklung (18. Mai) eine Verminderung des Stickstoffgehaltes der Zweige um 26 Proz. der ursprünglichen Menge an. PÄSSLER²⁾ fand während der Triebentwicklung der Rothbuche eine Eiweißabnahme von 30—50 Proz. Für den Kirschbaum in Japan fand AOYAMA³⁾ gegenüber dem Proteingehalte der Rinde im Winter im Fröhlings eine Abnahme von 37,16 Proz. Nähere Untersuchungen über den Modus der Eiweißresorption in den Zweigen stehen noch aus.

Hingegen ist es, zuerst besonders durch die Arbeiten BORODIN⁴⁾, bekannt geworden, daß sehr reichliches Auftreten von Aminosäuren mit der Eiweißmobilisierung in den Zweigen einhergeht. Von diesen Aminosäuren kennt man aber auch noch nicht viele. Asparagin wurde in Knospen und Zweigen wohl allgemein verbreitet vorgefunden [PFEFFER⁵⁾, SCHULZE und BOSSHARD⁶⁾, BORODIN⁴⁾]. Im Hopfen wies es BUNGENER⁷⁾ nach. BORODIN konnte auch bereits dartun, daß sich in verdunkelten austreibenden Baumzweigen das Asparagin in ähnlicher Weise anhäuft, wie in etiolierten Keimpflanzen. MONTEVERDE⁸⁾ ergänzte diese Erfahrungen dahin, daß er bewies, daß man durch Einstellen der Zweige in Lösungen von Traubenzucker, Mannit, Rohrzucker diese Asparaginanhäufung verhindern könne. Glyzerin war nach dieser Richtung hin unwirksam. Die Analogie mit Keimpflanzen ist demnach wohl unbestritten vorhanden, und es läßt sich, wenn auch spezielle Untersuchungen für Zweige noch abzuwarten sind, voraussehen, daß auch hier die Asparaginanhäufung als sekundärer Prozeß anzusehen ist, dessen Bedeutung noch näher festzustellen wäre. BORODINs Meinung, daß das Asparagin sich einfach mit Kohlenhydraten vereinigend Eiweiß liefert, ist in dieser Form gewiß nicht mehr aufrecht zu halten.

Glutamin wurde von SCHULZE⁹⁾ ebenfalls in zahlreichen austreibenden Sprossen gefunden, scheint aber für die eigentlichen Holzwachse noch nicht nachgewiesen worden zu sein. Leucin gab SCHULZE¹⁰⁾ für die Knospen der Roßkastanie an. SHIBATA¹¹⁾ fand viel Tyrosin in den rasch wachsenden Schößlingen der japanischen Bambusen.

Sehr bemerkenswert ist die wiederholte Konstatierung von Allantoin in Zweigrinden und Knospen, eine Substanz, welche mit großer Wahrscheinlichkeit dem Eiweißstoffwechsel zugehört, wie die Aminosäuren. SCHULZE und BARBIERI¹²⁾ erhielten aus jungen Platanustrieben 0,5 bis 1 Proz. Allantoin. Analytisch verhält sich das Allantoin dem

1) J. SCHRÖDER, Just bot. Jahreshb., 1878, Bd. I, p. 568. — 2) J. PÄSSLER, Tharander forstl. Jahrb., Bd. XLIII, p. 63 (1893). — 3) G. AOYAMA, Bot. Centr., Bd. LXXI, p. 368 (1897). — 4) J. BORODIN, Bot. Ztg., 1878, p. 801. — 5) W. PFEFFER, Jahrb. wiss. Bot., Bd. VIII. — 6) SCHULZE u. BARBIERI, Journ. prakt. Chem., Bd. XXV, p. 145 (1882); SCHULZE u. BOSSHARD, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XI, p. 420 (1886). — 7) H. BUNGENER, Just bot. Jahreshb., 1885, Bd. I, p. 70. — 8) N. MONTEVERDE, Arbeit. Petersburg. Naturforsch.-Ver., 1889, p. 28, 43; Bot. Centr., 1891, No. 12. — 9) SCHULZE, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XX, p. 327 (1894); Ber. chem. Ges., Bd. XXIX, p. 1882 (1896). — 10) SCHULZE, l. c. — 11) SHIBATA, Journ. Coll. Scienc. Tokyo, Vol. XIII, p. 329 (1900). — 12) SCHULZE u. BARBIERI, Ber. chem. Ges., Bd. XIV, p. 1602 (1881); Journ. prakt. Chem., Bd. XXV, p. 145 (1882); Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XI, p. 420 (1886); Landw. Jahrb., Bd. XXI, p. 105 (1892); SCHULZE u. BOSSHARD, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. IX, p. 420 (1886).

Asparagin ähnlich, und wurde mit demselben aus dem Wasserextrakte erhalten nach Fällung desselben mit Bleiacetat, und Einengen des vom Blei befreiten Filtrates. Zur Trennung vom Asparagin wurde die Fällung des letzteren als schwerlösliche Cu-Verbindung benutzt. Auch die Zweige verschiedener Ahornarten, sowie die Aesculusrinde lieferten Allantoin. Später hat THOMS¹⁾ erkannt, daß der in Rinde und Blättern von *Cordia excelsa* vorkommende von PECKOLT als „Cordianin“ bezeichnete Stoff ebenfalls mit Allantoin identisch ist. Die Blätter der *Cordia excelsa* lieferten 0,266 Proz., die Rinde 0,788 Proz. Allantoin, auch *Cordia atrofusca* Taub. erwies sich als Allantoin führende Pflanze.

Diaminosäuren sind bisher in Zweigen als Eiweißstoffwechselprodukt nicht nachgewiesen. Der von ORLOFF²⁾ in Fichtensprossen gefundene, mit Phosphorwolframsäure fällbare Stoff soll mit Arginin nicht identisch sein, und wäre noch näher zu untersuchen.

SCHULZE und BOSSHARD haben endlich auch kleine Mengen von Nukleinbasen (Xanthin, Hypoxanthin, Guanin) in Rinden und Laubsprossen gefunden. Guanin soll nach SHOREY³⁾ im Zuckerrohrsaft vorkommen.

WINTERSTEIN und HUBER⁴⁾ bemühten sich, den die Methylmercaptanausscheidung im Harn nach Spargelgenuß verursachenden Stoff der Spargelschößlinge zu eruieren; sie halten die Substanz für ein schwefelreiches Pepton.

Ein sehr merkwürdiger, nicht näher aufgeklärter Befund ist das Vorkommen einer dem Tyrosin homologen und tatsächlich meist als Homotyrosin aufgefaßten Substanz in der Rinde von Andiraarten (*Voucapoua* Aubl.), wo es Surinamin [HÜTTENSCHMIDT⁵⁾] oder Andirin [HILLER-BOMBIEN⁶⁾] genannt wurde, ferner im Splintholz von *Ferreirea spectabilis* Allem. (= Angelin von PECKOLT⁷⁾ und in der Wurzel von *Krameria triandra* Rz. u. Pav. [= Ratanhin von RUGE⁸⁾]. Das Andirin entspricht der Formel $C_{10}H_{13}NO_3$ (Tyrosin = $C_9H_{11}NO_3$) gibt die Reaktionen von PIRIA und MILLON; seine Konstitution ist noch nicht bestimmt worden. Die physiologische Rolle dieses Stoffes ist gänzlich unbekannt.

Erwähnt sei schließlich der Nachweis von SCHULZE und KISSER⁹⁾, daß bei der Asparaginbildung in Zweigen Eiweiß verbraucht wird, wodurch die Erfahrungen von BORODIN gleichfalls ergänzt wurden.

Bezüglich des höchst merkwürdigen, von TREUB¹⁰⁾ einem eingehenden Studium unterzogenen reichlichen Vorkommens von Cyanwasserstoff in allen Teilen des *Pangium edule*, einer javanischen Flacourtiaceae, ist die Deutung ganz ungewiß. Die Triebspitzen enthalten nach TREUB viel CNH und wenig Eiweiß; auch stellte sich ein Abhängigkeitsverhältnis zwischen der Cyanwasserstoffmenge und der Darreichung von Kohlenhydraten und Nitrat heraus. Jedoch kann TREUBS Meinung, daß die

1) H. THOMS, Verhandl. Ges. Naturf. Hamburg, 1901, Bd. II (2), p. 629; Ber. Deutsch. pharm. Ges., Bd. XII, p. 140 (1902). — 2) N. A. ORLOFF, Bot. Cent., Bd. LXXV, p. 77 (1898). — 3) E. C. SHOREY, Journ. Amer. Chem. Soc., Vol. XXI, p. 609 (1899). — 4) E. WINTERSTEIN u. P. HUBER, Zeitschr. Untersuch. Nahr.- u. Genußmittel, Bd. VII, p. 721 (1904). — 5) HÜTTENSCHMIDT, Geig. Mag. f. Pharm., Bd. VII, p. 287 (1824). — 6) O. HILLER-BOMBIEN, Arch. Pharm., Bd. CCXXX, p. 513 (1893); WINCKLER, Pharm. Centr., 1840, p. 120; Chem. Centr., 1869, p. 394; 1870, p. 281. — 7) TH. PECKOLT, Zeitschr. österr. Apothek.-Ver., 1868, p. 518; W. GINTL, Wien. Akad., Bd. LVIII, p. 443. — 8) RUGE, Jahresber. Chem., 1862, p. 493. — 9) SCHULZE u. KISSER, Landw. Jahrb., Bd. XVII, p. 701; SCHULZE, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXIV, p. 18 (1897). — 10) M. TREUB, Ann. jard. bot. Buitenzorg., Tome XIII, p. 1 (1895). Die wichtigen Untersuchungen desselben Autors über *Phaseolus lunatus* (ibid. Tome XIX, p. 86 [1904]) konnten leider nicht mehr berücksichtigt werden.

Blausäure hier eine Vorstufe der Eiweißbildung sei, nicht als bindend anerkannt werden, und neue Untersuchungen müßten über die Zugehörigkeit dieser Substanz zum Eiweißstoffwechsel überhaupt noch hinreichende Nachweise erbringen, wobei es sehr interessant wäre zu erfahren, ob CNH in Pangium auch ein Produkt des Eiweißzerfalles sein kann.

Siebenunddreißigstes Kapitel: Der Eiweißstoffwechsel der Pollenzellen.

Die vorhandenen Kenntnisse beschränken sich auf einige analytische Ergebnisse hinsichtlich Eiweißgehalt, Aminosäuren und Nukleinbasen.

Der reichliche Proteingehalt reifer Pollenkörner war schon älteren Beobachtern, wie FOURCROY und VAUQUELIN¹⁾ (Phoenixpollen), LINK²⁾, JOHN³⁾ und BRACONNOT⁴⁾ aufgefallen. In neuerer Zeit wurde der Proteingehalt von Pollen wiederholt bestimmt und der Literatur seien nachfolgende Daten entnommen:

	Eiweiß	
Pinus silvestris	16,56 Proz.	A. v. PLANTA, Landw. Versuchst., Bd. XXXII, p. 215 (1885).
„ „	15,87 „	K. KRESLING, Arch. Pharm., Bd. CCXXIX, p. 389 (1891).
Corylus Avellana	30,06 „	PLANTA, l. c.
Beta vulgaris	16,90 „	A. STIFT, Bot. Cent., Bd. LXXXVIII, p. 105 (1901).

Vom Kieferpollen wurde ein „globulinartiger“, also vielleicht ebenfalls den Phytovitellinen zuzurechnender Eiweißstoff angegeben, außerdem „Pepton“ [PLANTA⁵⁾]. Der Gehalt an wasserlöslichem, durch Tannin fällbarem Eiweiß betrug 1,61 Proz.; nach Behandlung mit verdünnter Salzsäure und Natronlauge ergab sich eine weitere Tanninfällung von 1,595 Proz. Nach STIFT entfallen auf die 3,6 Proz. Gesamtstickstoff der Trockensubstanz des Zuckerrübenpollens 2,6 Proz. auf Eiweiß-N, 0,12 Proz. auf Ammoniak-N, 0,4 Proz. auf Aminosäuren-N. Asparagin und Glutamin wurden wiederholt vergeblich gesucht⁶⁾.

Hingegen wurden in allen Fällen Nukleinbasen nachgewiesen. PLANTA erhielt aus Coryluspollen 0,15 Proz., aus Pinuspollen 0,04 Proz. an Hypoxanthin und Guanin. KRESLING fand im Kiefernpollen 0,015 Proz. Xanthin, 0,021 Proz. Guanin, 0,085 Proz. Hypoxanthin. Die genannten Untersucher erhielten auch das Vernin in kleiner Menge aus Corylus- und Pinuspollen, eine Substanz, welche bei Salzsäurebehandlung Guanin abspaltet. Vielleicht kommt auch Adenin vor [SCHULZE und PLANTA⁶⁾].

Über die Resorption dieser Stoffe beim Austreiben der Pollenschläuche ist noch nichts bekannt geworden.

1) FOURCROY u. VAUQUELIN, Gilb. Annal., Bd. XV, p. 298 (1803). — 2) LINK vgl. DAVY, Elem. d. Agrik.-Chem. (1814), p. 163. — 3) JOHN, Schweigg. Journ., Bd. XII, p. 244 (1814). — 4) H. BRACONNOT, Ann. chim. phys., (2), Tome XLII, p. 91 (1829). — 5) A. v. PLANTA, Landw. Versuchst., Bd. XXXI, p. 97 (1884). — 6) Vgl. E. SCHULZE u. PLANTA, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. X, p. 326 (1886).

Achtunddreißigstes Kapitel: Der Eiweißstoffwechsel von Früchten.

Eingehende Studien über dieses Thema sind noch nicht angestellt. Von analytischen Angaben über den Eiweißgehalt einiger Früchte (Rohprotein in Prozenten der Trockensubstanz) seien nachstehende angeführt:

Apfel	2,32	Proz.	Erdbeere	4,63	Proz.
Birne	1,94	„	Heidelbeere	3,60	„
Zwetscho	4,06	„	Feige	5,75	„
Pfirsich	2,89	„	Solanum Melongena	19,83	„
Aprikose	2,84	„	Mespilus germanica	2,62	„
Kirsche	3,45	„	Capsicum annuum	12,29	„
Weintraube	2,97	„			
			Wassergehalt	Eiweiß	
Berberis	74,67			0,51	
Musa	14,90			12,90	
Phoenix	16,68			2,46	

Was für eine physiologische Bedeutung die in Früchten vorkommenden proteolytischen Enzyme (Papain, Labferment), welche bereits an anderer Stelle Erwähnung fanden, besitzen, ist noch gänzlich unbekannt.

Neununddreißigstes Kapitel: Der Eiweißstoffwechsel der Laubblätter.

§ 1.

Die Proteinsubstanzen der Laubblätter. Resorptionsvorgänge.

Es muß als eine der dringendsten Aufgaben der chemischen Physiologie bezeichnet werden, das Studium der Eiweißstoffe in den Laubblättern in Angriff zu nehmen, da wir derzeit über die Laubblattproteide so gut wie kein Tatsachenmaterial vorliegen haben. Eine einzige vorläufige Mitteilung von WINTERSTEIN¹⁾ läßt entnehmen, daß man aus Laubblättern, ähnlich wie bei höheren Pilzen, nicht direkt durch Extraktion zu solchen Mengen von Eiweißpräparaten gelangt, wie man nach dem hohen Stickstoffgehalt der Laubblätter erwarten dürfte. Aus den Angaben von WINTERSTEIN läßt sich noch kein Schluß über die Natur der vorhandenen Proteinstoffe ableiten, und es ist noch alles auf diesem Gebiete eine Angelegenheit der künftigen Forschung.

Die vorhandenen allgemeinen Analysen von Blättern weisen in der Regel einen sehr hohen Stickstoffgehalt für frische Laubblätter auf. Ob man (wie es geschehen ist) dazu berechtigt ist, den Eiweißgehalt durch Multiplikation des Gesamt-N mit 6,25 als brauchbar bestimmt anzusehen, ist sehr zweifelhaft, und die vorliegenden Daten müssen mit großer Reserve hingenommen werden. Eine Übersicht über einige gewonnene Resultate bietet die nachfolgende Zusammenstellung:

1) E. WINTERSTEIN, Ber. bot. Ges., Bd. XIX, p. 326 (1901).

	Wassergehalt „Rohprotein“			
	Proz.	Proz.		
Zea Mays	—	6,28	BARRAL, Just, 1877, p. 720.	
Allium Porrum	—	21,23	DAHLEN, Landw. Jahrb. 1874, p. 321.	
Elodea canadensis	—	17,37	HOFFMEISTER, Centr. Agr.-Chem. 1879, p. 915.	
Quercus Cerris	10,1	10,2	MORARA, Just, 1891, Bd. I, p. 69.	
Urtica dioica	82,44	5,5	STORER und LEWIS, Just, 1878, Bd. I, p. 302.	
Polygonum hydropiper	10,25	1,0	TRIMBLE und SCHUCHARD, Just, 1885, Bd. I, p. 85.	
Chenopod. album	80,8	3,94	STORER und LEWIS, l. c.	
Spinacia oleracea	—	33,06	DAHLEN, l. c.	
Portulaca oleracea	92,61	2,24	STORER und LEWIS, l. c.	
Ulex europaeus	57,35	4,47	TROSCHKE, Just, 1885, Bd. I, p. 91.	
Sarothamn. scoparius	8,3	15,9	WITTELSHÖFER, Centr. Agr.-Chem. 1879, p. 713.	
Vicia Cracca	—	27,37	BAESSLER, Versuchsst., Bd. XXVII, p. 415 (1881).	
Brassica				
Krauser	Mesophyll	—	13,65	DAHLEN, l. c.
Grünkohl	Rippen	—	17,33	
Rotkraut	Mesophyll	—	20,27	
	Rippen	—	15,62	
Weißkraut	Mesophyll	—	16,41	
	Rippen	—	15,18	
Ilex paraguayensis	9,407	4,51	DAUBER, Just, 1886, Bd. II, p. 332.	
Thea sinensis	58,95	1,46	PECKOLT, Just, 1884, Bd. I, p. 183.	
Turnera aphrodisiaca	9,06	14,88	PARSONS, Ber. chem. Ges., Bd. XIV, p. 1113 (1881).	
Petroselinum sativum	—	24,46	DAHLEN, l. c.	
Andromeda Mariana	2,16	2,73	DOWD, Just, 1892, Bd. II, p. 409.	
Cuscuta epithymum	86,49	1,55	KÖNIG, Just, 1874, Bd. II, p. 861.	
Symphytum asperrim.	—	29,12	A. VÖLKER, Just, 1878, Bd. I, p. 302.	
Glechoma hederacea	6,16	4,08	RIDWAY, Just, 1892, Bd. II, p. 409.	
Plantago major	81,44	2,65	STORER und LEWIS, l. c.	
Coffea arabica	10,29	5,1	O. HEHNER, Just, 1879, Bd. I, p. 327.	
Valerianella olitoria	—	31,76	DAHLEN, l. c.	
Lactuca sativa	Mesophyll	—		31,75
	Rippen	—		23,81
Cichorium Endivia	—	38,77		
Leontodon Taraxacum	85,54	2,81	STORER und LEWIS, l. c.	
Ambrosia artemisiifolia	6,26	1,87	SCHWAB, Just, 1890, Bd. II, p. 303.	

Übrigens hat auch UNO¹⁾, welcher aus verschiedenen Blättern das in Wasser lösliche und beim Erhitzen koagulierbare Albumin bestimmte, gefunden, daß in den meisten Fällen die Blätter relativ sehr reich an Eiweißstoffen sind.

Untersuchungen über den Proteingehalt der Blätter in verschiedenen Lebensstadien sind ebenfalls noch nicht in ausreichendem Maße angestellt. KELLNER²⁾ verdanken wir eine eingehende und wertvolle Studie über die stofflichen Veränderungen der Teeblätter während der Lebensdauer eines Blattes. Bezüglich des „Rohprotein“ berichtet KELLNER, daß man infolge des stetig wachsenden Gehaltes an Rohfaser und Fett eine Verminderung des ursprünglichen prozentischen Gehaltes der Trockensubstanz an Eiweiß bis nahezu auf die Hälfte findet. Doch erwiesen sich die ausdauernden Theablätter gegen das Ende ihrer Vegetationszeit noch viel proteinreicher als die Blätter unserer Laubbäume.

Die Bestimmung des Stickstoffes in abgeworfenen Blättern ergibt aber durchgängig keine niederen Zahlen, so daß man daran Zweifel hegen darf, ob man von einer „herbstlichen Entleerung und Stoffrückwanderung“ bezüglich der Stickstoffverbindungen in Blättern sprechen darf. EMEIS und LOGES³⁾ haben an frisch abgefallenem Laub eine Reihe von Stickstoffbestimmungen angestellt, und es enthielten in Prozenten der Trockensubstanz an „Rohprotein“:

Salix alba	16,74 Proz.	Carpinus Betulus	7,57 Proz.
Populus canescens	11,52 „	Quercus Robur	7,07 „
„ argentea	12,51 „	Fagus silvatica	6,57 „
Betula alba	5,05 „	Acer pseudoplatanus	6,39 „
Alnus glutinosa	18,71 „		

Auch STONE und FULLENWIDDER⁴⁾ kamen bezüglich Acer zu ähnlichen Resultaten. Hingegen sind FRUWIRTH und ZIELSTORFF⁵⁾ für Humulus Lupulus zur Annahme geneigt, daß tatsächlich eine herbstliche Rückwanderung von Stickstoffverbindungen stattfindet. Die Möglichkeit hierzu liegt allerdings vor, da der jeweils vorhandene Proteingehalt der Blätter bestimmt ist durch den Überschuß des im Laubblatte gebildeten Eiweiß über das verbrauchte Protein, und die Eiweißbildung in herbstlichen Blättern wohl allmählich eine starke Verminderung erfahren dürfte mit dem Rückgange der Assimilationstätigkeit. Nicht bekannt sind aber wiederum die Verhältnisse des Abströmens der stickstoffhaltigen Materialien (Aminosäuren) aus den Blättern, welches möglicherweise auch eine Verminderung gegen Ende der Vegetationsperiode erfahren könnte.

Dies führt uns auf die Frage nach der in Laubblättern stattfindenden Eiweißresorption. Proteolytische Enzyme werden wohl in Blättern kaum fehlen, und LOEW⁶⁾ hat für Nicotiana die Existenz eines solchen Enzyms nachgewiesen. Angaben über Verbreitung solcher Enzyme und ihre physiologische Rolle stehen aber noch aus. Ehe nicht diese und verwandte Fragen entschieden sind, kann auch eine bestimmte Meinung über die „Auswanderung“ der Eiweißsubstanzen aus den Blättern nicht geäußert werden, und dasjenige, was bisher über derartige Vor-

1) H. UNO, Bull. Coll. Agric. Tokyo, Vol. IV, p. 391 (1902). — 2) O. KELLNER, Landw. Versuchst., Bd. XXXIII, p. 370 (1887). — 3) EMEIS u. LOGES, Just bot. Jahresber., 1884, Bd. I, p. 173. — 4) W. E. STONE u. J. S. FULLENWIDDER, Chem. Centr., 1893, Bd. II, p. 650. — 5) C. FRUWIRTH u. W. ZIELSTORFF, Landw. Versuchst., Bd. LV, p. 9 (1901). — 6) O. LOEW, U. St. Departm. of Agricult., 1900, Rep. No. 65.

gänge gesagt wird, kann sich noch nicht in hinreichend bestimmten Ausdrücken bewegen. Hingewiesen sei auf die noch nicht näher analysierte Beobachtung von MIYACHI¹⁾, wonach die alten, im Beginn des Absterbens stehenden Blätter von *Paeonia albiflora* merklich asparaginreicher werden, als die frischen Blätter.

Die von SUZUKI²⁾ dargelegte Meinung, daß während der Nacht in den Blättern Reserveproteide unter Bildung von Aminosäuren zerlegt werden, und die letzteren nach anderen Teilen der Pflanze transportiert werden, dürfte wohl im wesentlichen der wirklichen Sachlage entsprechen, besonders mit der Modifikation, daß die Zerlegung und Bildung von Eiweiß als fortdauernde Prozesse in den Laubblättern zu gelten haben und Nachts durch Überwiegen des ersteren Vorganges der genannte Effekt zustande kommt. Doch fehlen, wie gesagt, die exakten, durch eingehende Untersuchungen geschaffenen Grundlagen auf diesem Gebiete noch ganz.

§ 2.

Die Bildung von Proteinstoffen in den Laubblättern.

SACHS³⁾ hat wohl zuerst (1862) darauf hingewiesen, daß bei den höheren Pflanzen die reichlichste Bildung von Eiweißstoffen in den assimilierenden Laubblättern stattfinden dürfte, und wir finden bei SACHS zugleich die Bemerkung, daß „es nicht unmöglich erscheine, daß auch außerhalb der chlorophyllhaltigen Zellen der Blätter Eiweißstoffe durch Kombination assimilierter stickstofffreier Substanzen mit Ammoniak oder Salpetersäureverbindungen entstehen könnten“. Nur den Zellen der Vegetationspunkte und den Zellen des Cambiums wollte SACHS die Fähigkeit der Eiweißsynthese absprechen. HANSTEIN sprach sich auf Grund seiner Ringelungsversuche dahin aus, daß „aus allem hervorgehe, daß auch die Proteinkörper erst durch die Tätigkeit des Laubes konstruiert werden können, und von da aus verteilt werden, zugleich mit den Kohlenstoffverbindungen“.

Die hervorragende Bedeutung der Laubblätter für die Eiweißbildung in den grünen Gewächsen dürfte denn auch heute einem Zweifel kaum unterworfen sein, ebenso wenig wie die Fähigkeit anderer Organe, an der Eiweißsynthese in bestimmtem Grade zu partizipieren. In den Laubblättern bieten die reichliche Zufuhr von Stickstoffverbindungen durch den Transpirationsstrom (Nitrate und Ammoniaksalze), sowie die reichlichste Versorgung der synthetisch wirksamen Zellen mit Zucker und Kohlenhydraten die besten Bedingungen für die Proteinsynthese, wobei allerdings, wie darzulegen sein wird, die Analyse der wirksamen und zur Eiweißsynthese notwendigen Faktoren noch lange nicht in genügendem Maße durchgeführt ist.

Analog wie bei der Ernährung eines Schimmelpilzes durch Zucker und Ammoniaksalz neben den notwendigen Aschenstoffen, so ist auch bei der Eiweißsynthese in Blättern, wie KELLNER und EMMERLING wohl zuerst ausgeführt haben, die Annahme sehr begründet⁴⁾, daß wir zwei Hauptstadien in diesem Prozesse zu unterscheiden haben, die Synthese

1) T. MIYACHI, Bull. Coll. Agric. Tokyo, Vol. II, p. 458 (1896). — 2) U. SUZUKI, Bull. Coll. Agric. Tokyo, Vol. III, p. 241 (1897). Vgl. auch A. MENOZZI, Just bot. Jahresber., 1888, Bd. I, p. 38. — 3) J. SACHS, Experimentalphysiologie (1865), p. 343; Flora, 1862; Bot. Ztg., 1862, p. 63. — 4) Im Gegensatz zur Meinung von O. TREBOUX, Ber. Botan. Ges., Bd. XXII, p. 572 (1904) ist obige Annahme selbst dann zulässig, wenn in einem Falle NH_4 -Salze die beste N-Quelle sind.

von α -Aminosäuren mit ihrer wirksamen Gruppe $\text{COOH} - \text{CHNH}_2$ — und die Kondensation der Aminosäurereste zum Eiweißmolekül. Man darf vielleicht sagen, daß die Begünstigung der Bildung von Aminosäuren in den Blättern durch die obwaltenden Bedingungen ebensoviel die Ursache für die quantitative Bedeutung der Proteinsynthese in den Blättern abgibt, wie die ergiebige Kondensation der Aminosäuren zu Eiweiß als direkte Ursache.

Als Stickstoffquellen kommen für die Eiweißsynthese in Laubblättern im natürlichen Leben vor allem in Betracht die aus dem Boden aufgenommenen Verbindungen: Nitrate und Ammoniaksalze, welche zu den Blättern in den Wasserbahnen emporgeleitet werden und daselbst der Verarbeitung unterworfen sind. Einer Reihe von Erfahrungen¹⁾ zufolge ist der Nitratgehalt der Blätter in der Tat kleiner als derjenige von Stengeln und Wurzeln, was ebenfalls als Stütze für die Ansicht dienen kann, daß die Nitrate in den Blättern einem lebhaften Verbräuche unterliegen²⁾.

Der Luftstickstoff ist, wie anderen Orts bereits ausgeführt wurde, weder für die Blätter der Leguminosen noch für die Blätter der anderen Phanerogamen eine direkte Quelle der N-Versorgung. Auch wurden die Arbeiten von FRANK³⁾, welche die direkte Aufnahme von Luftstickstoff für die Blätter aller Phanerogamen beweisen sollten und selbst die Stickstofffixierung der Leguminosen als einen derartigen Vorgang betrachteten, bereits in Kapitel 31 in ihren Resultaten als unzutreffend bezeichnet.

Anders liegt die Sache bezüglich der in der Luft vorhandenen kleinen Mengen von Ammoniak, für welche die Möglichkeit einer Ausnützung wohl besteht. Bekanntlich hat LIEBIG⁴⁾ zuerst die Behauptung vertreten, daß kleine Ammoniakmengen der Vegetation durch die Niederschläge fortwährend durch Blätter und Wurzeln zugeführt werden. Später haben experimentelle Studien von A. MAYER und L. KOCH⁵⁾ sowie von NERGER⁶⁾ gezeigt, daß eine Aufnahme von Ammoniak aus der umgebenden Luft durch die Blätter tatsächlich möglich ist. Doch ist kein Zweifel, daß diese Art von Stickstoffversorgung lange nicht ausreichend ist, um in der Natur die Eiweißsynthese der Laubblätter zu unterhalten. Hier haben wir es vielmehr zu tun mit der aus dem Boden aufgenommenen Salpetersäure, eventuell auch mit Ammoniaksalzen.

ZALESKI⁷⁾ hat über Versuche berichtet, in welchen abgeschnittene Helianthusblätter im Dunklen auf nitrat- und zuckerhaltiger Nährlösung schwimmend, ihren Eiweißgehalt namhaft vermehrten. Von den Versuchen dieses Autors führt nachstehende Tabelle einige Zahlen an. (Eiweißstickstoff in Milligramm pro 1 qm gebildet):

1) Vgl. HOFFMANN, Arch. Pharm., Bd. CXXII, p. 193 (1865); HOSAEUS, Jahresber. Agrik.-Chem., 1865, p. 87; FRÜHLING, Landw. Versuchst., Bd. IX, p. 150 (1867); SOROKIN, Just. Jahresber., 1875, p. 871; EMMERLING, Versuchst., Bd. XXIV, p. 136 (1880); MONTEVERDE, Just. Jahresber., 1883, Bd. I, p. 57. — 2) FRANK (Ber. bot. Ges., Bd. V, p. 472 [1887]) hatte allerdings daraus den entgegengesetzten Schluß abgeleitet, daß die Nitrate gar nicht bis zu den Blättern gelangen, weil sie früher assimiliert werden; diese Deutung wird aber durch anderweitige Erfahrungen widerlegt. — 3) A. B. FRANK u. R. OTTO, Ber. bot. Ges., Bd. VIII, p. 331 (1890). — 4) J. LIEBIG, Die Chemie und ihre Anwendung auf Agrik. u. Physiol., 7. Aufl. (1862), Bd. I, p. 313; Bd. II, p. 300. — 5) A. MAYER u. L. KOCH, Ber. chem. Ges., 1873, p. 1406; MAYER, Landw. Versuchst., Bd. XVII (1874). — 6) C. NERGER, Deutsche landw. Presse, Bd. XIII, p. 256 (1886). — 7) W. ZALESKI, Ber. bot. Ges., Bd. XV, p. 536 (1897); Bot. Centr., Bd. LXXXVII, p. 281 (1901).

Versuch No.	Dauer in Stunden	Mit Nitrat und Zucker			Ohne Nitrat mit Zucker			Mit Nitrat ohne Zucker		
		Kontroll- blatt- hälfte	Versuchs- blatt- hälfte	Diff.	Kontroll- hälfte	Versuchs- hälfte	Diff.	Kontroll- hälfte	Versuchs- hälfte	Diff.
I	6	2621	2853	+ 232	2614	2610	- 4			
II	19	3355	3582	+ 227	3354	3353	- 1			
III	19	2610	2824	+ 214	2613	2620	+ 7			
IV	18	2446	2640	+ 194	2451	2457	+ 6			
IX	21							2887	2493	- 394
X	21							2870	2767	- 103
XI	21							2823	2578	- 245

Daß im Dunklen tatsächlich in den Blättern auf Kosten von Salpetersäure Eiweiß unter bestimmten Bedingungen gebildet werden kann, geht auch aus Versuchen von SUZUKI¹⁾ an etiolierten Gerstenkeimlingen hervor. SUZUKI brachte die etwa 15 cm hohen Pflanzen für 7 Tage in 0,2 Proz. NaNO_3 , teilte die Versuchspflanzen sodann in zwei Partien, von welchen die eine sofort zur Analyse kam, die andere aber 7 Tage hindurch im Dunklen in 10-proz. Rohrzuckerlösung gehalten wurde. Es enthielten von beiden Partien

	Gesamt-N	Protein-N	Asparagin-N	Nitrat-N	sonst. N
100 Keimlinge am Anfang des Versuches mg	57,6	25,2	17,2	4,4	10,8
100 Keimlinge am Ende des Versuches mg	58,2	30,5	16,6	0,0	11,2

Diese Proteinbildung kann aber nur bei reichlicher Zuckerzufuhr stattfinden, da SUZUKI bei Anwendung von 1-proz. Zuckerlösung ein Plus an Eiweiß-N auf Kosten des Nitrat-N nicht festzustellen vermochte. Daß Eiweißbildung im Dunklen bei Darreichung von Nitrat und Zucker bei Blättern erfolgen kann, haben aber weiter schon Erfahrungen von BOUSSINGAULT²⁾, in neuerer Zeit Arbeiten von KINOSHITA³⁾, MAZÉ⁴⁾, MALINIAK⁵⁾, gezeigt. SAPOSCHNIKOFFS⁶⁾ Versuche demonstrierten, daß auch abgeschnittene Blätter aus Nitraten Eiweiß formieren können.

Wichtige Beiträge zum Studium der Eiweißstoffbildung in Blättern aus Nitraten stammen ferner von GODLEWSKI⁷⁾. Auch in den Versuchen dieses Autors stellte sich die Möglichkeit heraus, daß Blätter im Dunklen auf Kosten von Nitrat und Zucker Eiweiß bilden können; doch war die Eiweißbildung im Lichte, selbst wenn man durch Ausschluß von Kohlensäure für eine Ausschaltung der assimilatorischen Zuckerbildung Sorge getragen hatte, mehr als dreimal so intensiv. LAURENT, MARCHAL und CARPIAUX⁸⁾, welche in einer ersten Arbeit gemeint hatten, daß eine Nitratverarbeitung im Dunkeln überhaupt kaum stattfindet, schlossen sich den wesentlichen Resultaten GODLEWSKIS in neuester Zeit gleichfalls an. Sie bestätigten ferner SUZUKIS Ergebnisse und legten gleichzeitig dar, daß die Wirkung des Lichtes auf die Protein-

1) SUZUKI, Bull. Coll. Agricult. Tokyo, Vol. II, p. 409 u. Vol. III, p. 241 (1898); O. LOEW, Bot. Centr., Bd. LXXV, p. 289 (1898). — 2) BOUSSINGAULT, Agronomie etc., Tome VII, p. 130. — 3) KINOSHITA, Agricult. Coll. Tokyo, Vol. II, No. 4. — 4) MAZÉ, Compt. rend., Tome CXXVIII, p. 185; Tome CXXVII, p. 1031 (1899). — 5) M. MALINIAK, Rev. gén. Bot., Tome XII, p. 337 (1900). — 6) SAPOSCHNIKOFF, Bot. Centr., Bd. LXIII, p. 246 (1895). — 7) E. GODLEWSKI, Anzeig. Akad. Krakau, 1897; Bullet. Acad. scienc. Cracovie, 1903. — 8) LAURENT, MARCHAL u. CARPIAUX, Bull. Acad. roy. Belg., Tome XXXII (1896); LAURENT u. MARCHAL, Recherch. sur la synthèse des subst. albuminoid. par les végétaux. Bruxelles, 1903.

synthese hauptsächlich als eine Wirkung der ultravioletten Strahlen anzusehen sei, während die bei der Assimilation tätigen Strahlen für die Eiweißsynthese fast ohne Bedeutung sind. Die von GODLEWSKI und LAURENT gefundene Wirkung des Lichtes auf die Eiweißvermehrung kann man, wie SCHULZE¹⁾ und EMMERLING²⁾ bemerkten, auch dahin deuten, daß bei den verdunkelten Pflanzen ein gesteigerter Eiweißzerfall eintritt, so daß Lichtpflanzen schließlich mehr Eiweiß bei gleich intensiver Eiweißsynthese aufweisen, als verdunkelte Exemplare. Dies wäre aber noch experimentell zu untersuchen. GODLEWSKI hat dagegen die Erfahrung von BALICKA IWANOWSKA³⁾ geltend gemacht, daß die Abnahme an Eiweiß-N und die Zunahme an Nichtprotein-N bei belichteten in CO₂-freier Atmosphäre gehaltenen und bei verdunkelten Lupinen (unter Ausschuß einer Stickstoffquelle) ganz gleich verlief.

Aus früherer Zeit liegen eine ganze Reihe von Erfahrungen vor, welche den Verbrauch von Nitraten zur Eiweißbildung in den Blättern wahrscheinlich machen. SOROKIN⁴⁾ beobachtete, daß die Blätter nitratärmer seien, als die anderen Teile der Pflanzen. PAGNOUL⁵⁾ war wohl der erste, welcher direkt behauptete, daß in besonnten Blättern die Nitrate rasch verschwinden und organische Stickstoffverbindungen daraus formiert werden. Man versuchte späterhin mit mikrochemischen Reagentien: Diphenylamin-H₂SO₄ [MOLISCH⁶⁾], Cinchonamin [ARNAUD⁷⁾, CAPUS⁸⁾] den Nitratsnachweis in Blättern zu führen, und SCHIMPER⁹⁾, welcher auf Grund mikrochemischer Erfahrungen wohl die beste Untersuchung über die Eiweißbildung in den grünen Organen der höheren Pflanzen ausgeführt hat, sprach sich dahin aus, daß die Nitrate in den Mesophyllzellen speziell zu Eiweiß verarbeitet werden, und daß man mit großer Wahrscheinlichkeit die Chloroplasten als Sitz dieser Tätigkeit ansehen könne. Seine, sowie PALLADINS Ansicht, daß Glykose und Salpetersäure unter Bildung von Oxalsäure Asparagin liefern, ist allerdings durch chemische Gründe nicht plausibel zu machen. Erwähnt sei noch, daß BERTHELOT und ANDRÉ¹⁰⁾ eine Nitratverarbeitung durch die Laubblätter aus der Tatsache erschlossen, daß stark belaubte Boragopflanzen weniger Nitrat enthielten, als schwach belaubte Exemplare.

Jedenfalls muß in den Laubblättern eine Reduktion der Nitrate vor sich gehen, wenn Eiweißstickstoff aus Nitratsstickstoff entstehen soll. LAURENT¹¹⁾ hat wohl zuerst auf die Reduktion von Nitraten durch höhere Pflanzen aufmerksam gemacht, indem er zeigte, daß Keimpflanzen imstande seien, Nitrat zu Nitrit zu reduzieren. JORISSEN¹²⁾ erhob jedoch

1) E. SCHULZE, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXIV, p. 93 (1897). — 2) EMMERLING, Landw. Versuchst., Bd. LIV, p. 228 (1900). — 3) BALICKA IWANOWSKA, Bull. Acad. scienc. Cracovie, 1903. — 4) SOROKIN, Just Jahresber., 1875, p. 871. — 5) PAGNOUL, Annal. agron., Tome V, p. 481 (1879); Tome VII, p. 5 (1881). — 6) H. MOLISCH, Ber. bot. Ges., Bd. I, p. 150 (1883); Sitz.-Ber. Wien. Akad., 1887, Mai; Bd. XCV, I, p. 221; Bot. Centr., Bd. XXXI, p. 154 (1887). — 7) A. ARNAUD u. L. PADE, Compt. rend., Tome XCVIII, p. 1488; Bd. XCIX, p. 190 (1884). Jedoch ELLRAM, Chem. Centr., 1896, Bd. II, p. 99. Eine weitere mikrochemische Nitratprobe (Baryumnitratkristalle als Erkennungsmittel) wurde von R. BRAUNS (Jahrb. f. Mineral., 1897, Bd. I, p. 73) angegeben, sowie von J. SCHRÖDER VAN DER KOLK, *ibid.*, p. 219. — 8) G. CAPUS, Ann. agron., Tome XII, p. 24 (1886). — 9) A. F. W. SCHIMPER, Flora, 1890, p. 207; Bot. Ztg., 1888, No. 9 ff. — 10) BERTHELOT u. ANDRÉ, Compt. rend., Tome XCIX, p. 355, 550, 591 (1884). — 11) E. LAURENT, Ann. Inst. Pasteur, Tome IV (1890), No. 11; Bull. Agric. roy. Belg. (3), Tome XX, p. 478 (1890); Beihefte Bot. Centr., Bd. II, p. 434 (1892). — 12) A. JORISSEN, Bull. Acad. roy. Belg., Tome XIII (1887). Ebenso JODIN, Ann. agron., 1897.

Zweifel dagegen, und in der Folge wurde diese Reduktion lange Zeit als Werk von Bakterien angesehen. Überdies lehrten die Erfahrungen von MOLISCH und anderen Forschern¹⁾, daß salpetersaure Salze für Phanerogamen sehr schädlich wirken, so daß man von der Eventualität einer intermediären Nitritbildung bei der Nitratverarbeitung in eiweißbildenden Laubblättern ganz absah. In letzter Zeit ist jedoch die Frage, ob Nitritbildung durch Nitratreduktion im Pflanzenkörper möglich ist, in ein anderes Stadium getreten, nachdem GODLEWSKI und POLSZENIUSZ²⁾ an keimenden Samen in steriler Kultur neuerdings die Nitritbildung aus Salpeterlösung im anaëroben Leben feststellten und NABOKICH³⁾ diese Erscheinung für den anaëroben Stoffwechsel steriler Keimlinge mittelst der Jodreaktion bestätigen konnte. Sehr wahrscheinlich ist aber auch nach den Befunden von Aso⁴⁾ in den Knollen und Knospen von *Sagittaria* Nitrit zugegen, nachdem hier sowohl die Jodstärkereaktion als die GRIESSsche Reaktion positiv ausfallen und Oxydasen anscheinend hierbei nicht in Betracht kommen. Vorkommen von Nitriten wurde übrigens auch von TJADEN MODDERMANN⁵⁾ für den Stengelsaft von *Fuchsia* und von GIUSTINIANI⁶⁾ für *Urtica* angegeben. Man hätte daher aufs neue zu untersuchen, ob bei der Nitratverarbeitung in Laubblättern nicht doch Nitrit als intermediäres Produkt auftritt. Über den weiteren Verlauf lassen sich keine gesicherten Vermutungen aufstellen. BACH⁷⁾ dachte daran, daß aus HNO_3 zunächst HNO_2 entstehe, diese in $\text{HN}=\text{O}$ übergehe, welche mit H_2O Hydroxylamin $\text{H}_2\text{N}=\text{OH}$ liefere; mit dem durch CO_2 -Reduktion entstandenen Formaldehyd solle Formamid: $\text{COH}\cdot\text{NH}_2$ gebildet werden. LAURENT und MARCHAL⁸⁾ halten es für möglich, daß Formamid in Blausäure übergehe: $\text{COH}\cdot\text{NH}_2 = \text{CNH} + \text{H}_2\text{O}$ und bringen auch das von TREUB in *Pangium* entdeckte Vorkommen von Blausäure hiermit in Zusammenhang.

Nach LOEW⁹⁾ ist nun eine Reduktion von Nitrat zu Ammoniak auf katalytischem Wege unter bestimmten Bedingungen erzielbar, und in der Tat legen verschiedene Erfahrungen auf tierphysiologischem Gebiete nahe, daß Enzyme existieren, welche Nitrate zu Nitrit reduzieren. Wenigstens ist es möglich, in aseptischer Autolyse von Organbrei die Entstehung von Nitrit aus zugesetztem Nitrat zu beobachten (ABELOUS und GÉRARD, STEPANOW¹⁰⁾). Eine Verfolgung dieser Erscheinung auf botanischem Gebiete steht jedoch noch aus.

Nach den im vorhergehenden angeführten Versuchen muß man annehmen, daß die Nitratreduktion sowohl im Dunklen als auch im Lichte vor sich geht, daß aber belichtete Blätter viel mehr Nitrat ver-

1) MOLISCH, l. c., 1887, p. 234. Ferner von älteren Autoren: RAULIN, l. c., p. 229 u. BIRNER u. LUCANUS, Landw. Versuchst., Bd. VIII, p. 128 (1866). Das als Zwischenprodukt der Nitratreduktion gleichfalls mögliche Hydroxylamin wirkt nach V. MEYER u. E. SCHULZE, Ber. chem. Ges., Bd. XVII, p. 1554 (1884) auch in seinen Salzen sehr giftig. Vgl. auch L. LUTZ, Congr. soc. savant., 1899. — 2) GODLEWSKI u. POLSZENIUSZ, Über die intramolekulare Atmung etc., Krakau, 1901, p. 252. — 3) A. NABOKICH, Beihefte bot. Centr., Bd. XIII, p. 325 (1903); Ber. bot. Ges., Bd. XXI, p. 398 (1903). — 4) K. Aso, Beihefte, Bd. XV, p. 208 (1903). — 5) R. S. TJADEN MODDERMANN, Chem. Centr., 1888, Bd. I, p. 377. — 6) GIUSTINIANI, Chem. Centr., 1896, Bd. I, p. 930. — 7) A. BACH, Compt. rend., Tome CXXII, p. 1499 (1897); Arch. scienc. phys. Genève (4), Tome V, p. 520 (1898). — 8) LAURENT u. MARCHAL, l. c., p. 23 des Sep.-Abdr. — 9) O. LOEW, Ber. chem. Ges., 1890, p. 675. Vgl. auch J. H. KASTLE u. E. ELVOVE, Amer. chem. Journ., Vol. XXXI, p. 606 (1904). — 10) E. ABELOUS u. E. GÉRARD, Compt. rend., Tome CXXIX, p. 56 (1899); A. STEPANOW, Arch. exp. Path., Bd. XLVII, p. 411 (1902).

arbeiten, als im Dunklen. Auch SCHIMPER fand, daß im Dunklen Anhäufung von Nitrat eintritt, welche sich bei Lichtzutritt wieder verliert. In einigem Widerspruche mit den übrigen Angaben befindet sich KOSUTANY¹⁾, welcher bei halbierten Blättern von *Vitis riparia* nachts weniger Nichtprotein-N und mehr Eiweiß-N fand, als bei Tage, und außerdem bei Tage mehr Nitrat-N nachweisen konnte. KOSUTANY will daraus schließen, daß in der Nacht die nichteiweißartigen Stickstoffverbindungen in größerer Menge in Eiweiß übergehen, als am Tage. Angesichts zahlreicher damit widersprechender Befunde müssen diese Angaben mit Reserve hingenommen werden. Die Eiweißbildung in Laubblättern bei Darreichung von Ammoniaksalzen ist ebenfalls durch eine Reihe experimenteller Erfahrungen sichergestellt worden. Nach MAZÉ²⁾ wirken Ammoniaksalze gleich gut wie Nitrate, nur darf eine gewisse niedrige Konzentrationsgrenze nicht überschritten werden. Wenn man die Erfahrungen von TAKABAYASHI³⁾ dahin deuten darf, so tritt diese schädliche Wirkung besonders bei Abwesenheit von Zucker hervor, und es dürfte bei Ammoniakdarreichung eine sehr reichliche Zuckerzufuhr angezeigt sein. HANSTEEN⁴⁾ fand für die Eiweißbildung von Lemna Ammoniumchlorid und -sulfat im Vereine mit Zucker sehr günstig. Für den Erfolg der Ammoniak- und Nitratarreichung bei etiolierten Gerstenpflänzchen gab KINOSHITA⁵⁾ folgende Zahlen:

Hordeum	1 Woche hindurch			
	begossen mit	Wasser	1-proz. NH_4Cl	äquival. NaNO_3
enthielt:	Gesamt-N	3,512 Proz.	4,436 Proz.	4,925 Proz.
	Protein-N	2,704 „	2,126 „	2,066 „
	Asparagin-N	0,656 „	2,027 „	0,977 „
Bei Mais				
(4 Tage be-	Gesamt-N	4,13 „	4,23 „	4,15 „
lichtet auf-	Asparagin-N	0,38 „	0,73 „	0,24 „
gestellt)				

Daß wir als erstes Stadium der Nitrataassimilation, sowie der Ammoniakassimilation in den Blättern die Bildung von Aminosäuren anzunehmen haben, hat KELLNER⁶⁾, und sodann EMMERLING⁷⁾ näher ausgeführt. Nach EMMERLING sind die Laubblätter die hauptsächlichsten Bildungsherde von Aminosäuren in der Pflanze, wenn auch Wurzel und Stengel bei der Aminosäuresynthese in gewissem Grade partizipieren. Die Vegetationspunkte, wie junge Früchte, Samen, besitzen nach EMMERLING die Fähigkeit, Eiweiß aus Aminosäuren aufzubauen. Nach EMMERLINGS Analysen nimmt in den Blättern bis zur Blütezeit der Pflanze der Gesamtstickstoff und der Eiweißstickstoff fortwährend zu und bleibt hierauf fast konstant bis zum Absterben der Pflanze trotz des großen Stickstoffbedarfes der heranreifenden Samen. Der Nichtprotein-N nimmt auch in den späteren Stadien nach der Blütezeit in den Blättern nicht ab; dies betrifft sowohl den Aminosäure-N, als den Gesamtamid-N. Erst in den letzten Stadien tritt eine Verminderung ein. In Samen

1) KOSUTANY, Landw. Versuchst., Bd. XLVIII, p. 13 (1896). — 2) MAZÉ, Ann. Inst. Pasteur, Tome XIV, p. 26 (1900); Compt. rend., Tome CXXVII, p. 1031 (1899). — 3) TAKABAYASHI, Bull. Agric. Coll. Tokyo, Vol. III, p. 265 (1897). Vgl. auch SUZUKI, *ibid.*, Bd. II, No. 7 (1897). — 4) HANSTEEN, Ber. bot. Ges., Bd. XIV, p. 362 (1896). — 5) KINOSHITA, Bull. Agric. Coll. Tokyo, Vol. II, p. 200 (1897). — 6) O. KELLNER, Landw. Jahrb., Bd. VIII, p. 243 (1879). — 7) EMMERLING, Landw. Versuchstat., 1880, p. 113; Bd. XXXIV, p. 1 (1887); Just botan. Jahresber., 1884, Bd. I, p. 73.

und Hülsen (*Vicia Faba*) vermindert sich aber der Nichtprotein-N während der Reifezeit stark. Der Quotient Nichtprotein-N : Gesamt-N nimmt mit zunehmender Reife allgemein ab. Zur Ergänzung dieser Angaben seien folgende Zahlen aus EMMERLINGS Analysen angeführt:

Datum	Gesamt-N in Proz. der Trockensubstanz			Aminosäure-N in Proz. der Trockensubstanz		
	Wurzel	Blätter	Samen	Wurzel	Blätter	Samen
9. Juni	3,09	4,54	—	0,312	0,370	—
3. Juli	2,04	5,29	—	0,327	0,325	—
28. „	—	5,38	6,65	—	0,357	0,844
7. August	—	—	5,10	—	—	0,887
18. „	—	4,59	8,77	—	0,211	0,342
1. Septbr.	1,58	3,81	4,38	0,106	0,146	0,142
9. Oktob.	—	—	4,43	—	—	0,045

GODLEWSKI hat mitgeteilt, daß sowohl bei belichteten als bei verdunkelten Weizenpflänzchen diejenigen, welche sich unter Darreichung von Nitrat entwickelt hatten, viel mehr Nichtproteinstickstoff enthielten, als die in stickstofffreier Lösung entwickelten Pflänzchen.

	Nitratdarreichung	N-freie Lösung
Lichtpflanzen	43,12	21,68 Proz. an organ. Nichtprotein-N
Dunkelpflanzen	44,12	23,64 „

Die erhaltenen Zahlen sind für Licht- und Dunkelpflanzen nur wenig verschieden. Da nun aber Lichtpflanzen viel reichlicher Eiweiß bilden als Dunkelpflanzen, so scheint es, als ob der befördernde Einfluß des Lichtes sich mehr auf die Kondensation der Aminosäuren zu Eiweiß, als auf die Aminosäuresynthese aus Nitrat selbst erstrecken würde. Die Annahme von C. O. MÜLLER ¹⁾, daß gerade das Asparagin (welches bei Verdunklung in Blättern ebenso reichlich auftritt, wie bei Keimpflanzen) als intermediäres Produkt bei der Eiweißsynthese anzusehen ist, halte ich für nicht begründet. Noch weniger zutreffend sind die von MÜLLER über den chemischen Modus der Asparaginbildung geäußerten Ansichten. Über den Chemismus der Aminosäuresynthese in Laubblättern fehlen überhaupt noch gegründete Vorstellungen. Möglich, daß hier Oxysäuren eine Rolle spielen. Ob die interessante Synthese von Aminoessigsäure durch Ammoniakwirkung auf Glyoxylsäure [ERLENMEYER und KUNLIN ²⁾] eine physiologische Bedeutung haben kann, wäre vielleicht einer näheren Untersuchung wert.

In neuerer Zeit sind eine Reihe von Experimentaluntersuchungen angestellt worden, welche uns durch die Darreichung fertiger Aminosäuren an Laubblättern und deren Verarbeitung zu Eiweiß im Versuche den natürlichen Vorgang der Eiweißbildung aus den intermediär gebildeten Aminosäuren illustrieren. HANSTEEN ³⁾ fütterte im Dunklen stehende Lemna mit Zucker und Aminosäuren, und gewann durch einige Kombinationen (Asparagin mit Traubenzucker oder Saccharose; Glykokoll und Saccharose, aber auch Harnstoff und Traubenzucker) eine durch die MILLONsche Reaktion nachweisbare Eiweißvermehrung gegenüber Kontrollpflanzen. Mit Leucin, Alanin, Kreatin wurden aber keine Resultate erzielt. Ganz ähnliche Ergebnisse wurden späterhin an Keimpflanzen von

1) C. O. MÜLLER, Landw. Versuchst., Bd. XXXIII, p. 311 (1886). — 2) ERLÉNMEYER jun. u. KUNLIN, Ber. chem. Ges., Bd. XXXV, p. 2438 (1902). — 3) B. HANSTEEN, Ber. bot. Ges., Bd. XIV, p. 362 (1896); Jahrb. wiss. Bot., Bd. XXXIII, p. 417 (1899).

Faba und Ricinus erhalten, wo sich auch Glutamin als verwendbar erwies. Leider gestattet es die angewendete qualitative Untersuchungsmethode nicht, weitergehende Schlüsse aus den negativen Befunden sowohl wie aus der Angabe, daß dem Licht kein direkter Einfluß bei der Eiweißsynthese zuzuschreiben sei, abzuleiten. Jedenfalls kann ich es nicht als bewiesen erachten, wenn HANSTEEN Leucin, Alanin und Kreatin als ungeeignetes Material für die Eiweißsynthese ansieht, zumal wenigstens Schimmelpilze alle diese Stoffe gut verarbeiten, und SCHULZE¹⁾ überdies für Leucin (und Tyrosin) die Aufnahme durch Phanerogamen beobachtet hat. NAKAMURA²⁾ fand, daß Asparagin die Eiweißbildung von etiolierten Hordeumpflänzchen mehr befördert als Darreichung von bernsteinsäurem Ammoniak. Die Aufnahme von Asparagin durch abgeschnittene Laubblätter bei Lichtzutritt hat SAPOSCHNIKOFF³⁾ sichergestellt, und auch die Proteinvermehrung bestimmt. Hier, wie bei der Eiweißsynthese unter Nitratarreichung, wird augenscheinlich sehr rasch Eiweiß formiert, so daß sich beim natürlichen Prozeß eine geringere Menge Kohlenhydrat nachweisen läßt, als der aufgenommene CO₂-Menge entspricht. Offenbar ist bereits ein Teil des gebildeten Zuckers in der Eiweißsynthese und anderen Vorgängen verbraucht worden. Doch möchte ich deshalb nicht mit SAPOSCHNIKOFF das Eiweiß als primäres Assimilationsprodukt ansehen. Vermehrter CO₂-Gehalt der Luft steigert nach den Erfahrungen von SAPOSCHNIKOFF den Effekt der Eiweißsynthese nicht. Bei schwacher Beleuchtung kann Eiweißzunahme erfolgen ohne gleichzeitige Kohlenhydratvermehrung, ja es kann sich die Kohlenhydratmenge sogar verringern. Bei Verdunklung „wandert“ das Eiweiß aus den im Zusammenhange mit der Pflanze stehenden Blättern, ebenso wie die Kohlenhydrate aus, was schon A. MEYER bewiesen hatte. Versuche von PALLADIN⁴⁾, in welchen etiolierten Keimblättern von *Vicia Faba* Zuckerlösung dargereicht wurde, zeigten, daß die Eiweißsynthese durch stärker brechbare Lichtstrahlen begünstigt wird; hier dienten die Spaltungsprodukte der Reserveproteide als Bildungsmaterial. Im übrigen ist die Frage, ob das Licht einen Einfluß auf die Eiweißsynthese bei Darreichung von Aminosäuren und Zucker haben kann, noch einer weiteren Bearbeitung bedürftig. Zum Beweise der Eiweißsynthese in den natürlich vegetierenden Laubblättern können schließlich auch eigene Erfahrungen⁵⁾ herangezogen werden, welche zeigten, daß der Prozentgehalt an Gesamtstickstoff in assimilierenden Blättern, bei denen man einseitig die Abfuhr der gebildeten Stoffe durch Durchtrennung der Leitbündelstränge unmöglich gemacht hat, trotz bedeutend erhöhtem Gehalte an Kohlenhydraten ziemlich unverändert bleibt. Bezüglich des Sitzes der Eiweißsynthese ist die von SCHIMPER zuerst ausgesprochene Ansicht, daß die Proteinbildung vorzüglich in den Mesophyllzellen stattfindet, immer wahrscheinlicher geworden. Die abweichende Anschauung von A. FISCHER⁶⁾, wonach die Geleitzellen der

1) E. SCHULZE, Landw. Versuchst., Bd. LV1, p. 97 (1901); Bd. LVII, p. 293 (1902). Vgl. auch SCHULZE u. KISSER, Landw. Versuchst., Bd. XXXVI, p. 1 (1889). — 2) T. NAKAMURA, Bull. Agric. Coll. Tokyo, Vol. II, p. 465 (1897). — 3) W. SAPOSCHNIKOFF, Bot. Centr., Bd. LXIII, p. 246 (1895); Just Jahresber., 1895, Bd. I, p. 297. — 4) W. PALLADIN, Rev. gén. Bot., Tome XI, p. 81 (1899). — 5) F. CZAPEK, Sitz.-Ber. Wien. Akad. math.-naturw. Kl., Bd. CVI, 1. März 1897, p. 122. — 6) A. FISCHER, Sitz.-Ber. sächs. Gesellsch. d. Wiss. Leipzig, 1885, p. 276. Die große Menge von Eiweißstoffen, welche nach wiederholten Analysen (vgl. schon DAVY, Elem. d. Agrik.-Chem. [1814], p. 166; ZACHARIAS, Bot. Ztg., 1884, p. 65. G. KRAUS, Sitz.-Ber. Nat. Ges. Halle, 1884) im Siebröhreninhalte vorkommt, dürfte,

Siebröhren die Stätte der Eiweißbildung sein sollen, hat wenig Beifall gefunden, und ist in der Tat recht unwahrscheinlich. In neuerer Zeit ist wiederholt die Meinung geäußert worden, daß man direkt die Chloroplasten als Organe der Eiweißsynthese auffassen könne. Dazu neigte SCHIMPER, ferner CHRAPOWITZKY¹⁾, welcher darauf aufmerksam machte, daß bei der Eiweißbildung von ausgehungerten Pflanzen zunächst in den Chloroplasten Eiweißanreicherung nachzuweisen sei. Schon früher hat MONTEVERDE²⁾ auf das Fehlen von Kalisalpeter im Mesophyll hingewiesen und ZACHARIAS³⁾ gefunden, daß bei Orchisarten Eiweißstoffe besonders reichlich in den Chlorophyllkörnern und in den Leukoplasten der Epidermiszellen vorkommen. Doch alle diese Befunde vermögen die Annahme, daß gerade die Chloroplasten eine entscheidende Rolle bei der Eiweißsynthese spielen, nicht unwiderleglich zu beweisen, wenn hierfür auch manche beachtenswerte Momente sprechen. Eine Tätigkeit des Zellkernes bei der Eiweißsynthese anzunehmen, wie früher mehrfach versucht wurde⁴⁾, ist viel weniger begründet.

Die Frage, inwieweit die Eiweißsynthese durch Darreichung verschieden hoher Dosen von Ammoniaksalzen, Nitrat, Aminosäuren gesteigert werden kann, bedarf noch exakter analytischer Untersuchungen. Die praktischen Versuche hierüber zeigen, daß man durch sehr starke Stickstoffdüngung eine namhafte Eiweißvermehrung erzeugen kann, doch dürfte nach AD. MAYER⁵⁾ die Proteinbildung über eine gewisse naheliegende Grenze nicht gesteigert werden können, so daß in der Nähe dieses Grenzwertes die Stickstoffnahrung nur ungenügend ausgenützt wird. Ungewiß ist es, ob die Förderung der Chlorophyllbildung durch reichliche Stickstoffzufuhr⁶⁾ mit einer Steigerung der Eiweißbildung zusammenhängt. Auch auf die Wichtigkeit der Phosphorsäurezufuhr hat MAYER⁷⁾ aufmerksam gemacht. Salzlösungen (0,3—0,4 Proz. NaCl) entfalten nach HANSTEEN einen entschieden hemmenden Einfluß auf die Eiweißbildung aus Zucker und Asparagin bei Lemna. Weiter verfolgt wurde diese Erscheinung bisher nicht.

Vierzigstes Kapitel: Die Aufnahme von Stickstoffverbindungen durch die Wurzeln.

§ 1.

Allgemeine Bemerkungen. Resorption von Ammoniaksalzen.

Nach Widerlegung der Meinung, daß der freie Stickstoff der Luft durch die oberirdischen Teile der Pflanzen aufgenommen und ausge-

wie derzeit ziemlich allgemein nach dem Vorgange von SACHS angenommen wird (vgl. hierzu auch CZAPEK, Wien. Akad. Sitz.-Ber., 1897), mit Stofftransport irgendwie zusammenhängen. Nur BLASS, Ber. bot. Ges., 1890, p. 56; Jahrb. f. wiss. Bot., Bd. XXII, p. 253 (1890) hat dies (wohl mit Unrecht) in Abrede stellen wollen.

1) W. CHRAPOWITZKY, Bot. Centr., Bd. XXXIX, p. 352 (1889); Just Jahresber., 1887, Bd. I, p. 164. Vgl. auch STRASBURGER, Leitungsbahnen, p. 918. — 2) MONTEVERDE, Just bot. Jahresber., 1882, Bd. I, p. 57. — 3) E. ZACHARIAS, Bot. Ztg., 1883, p. 209. — 4) Vgl. E. STRASBURGER, Zellbildung und Zellteilung, 3. Aufl., p. 371; HABERLANDT, Lage u. Funktion des Zellkerns (1887), p. 116 hat bereits mit Recht diese Ansicht für unerwiesen erklärt. — 5) AD. MAYER, Landw. Versuchst., Bd. LV, p. 453 (1901). — 6) Vgl. hierüber GILBERT, Chem. News, 1886; H. MÜLLER, Biedermanns Centr. Agrik.-Chem., Bd. XXIV, p. 454. — 7) A. MAYER, Landw. Versuchst., Bd. XLI, p. 433 (1892).

nützt werden könne, war man auf die Annahme hingewiesen, daß die Aufnahme von Stickstoffverbindungen durch die Wurzeln aus dem Substrate als die ausschließliche Art der Versorgung mit Stickstoff für die höheren Pflanzen zu betrachten sei. Es war, wie bekannt, das Verdienst von BOUSSINGAULT¹⁾, in einer langen Reihe von erschöpfenden und musterhaft kritischen Experimentaluntersuchungen gezeigt zu haben, daß die phanerogamen Gewächse den Luftstickstoff auszunützen nicht befähigt sind, und der Wert dieser Untersuchungen vermindert sich in keiner Weise dadurch, daß BOUSSINGAULT das lange bekannte auffällige Verhalten der Leguminosen, welches durch die Befähigung der Stickstoffbindung mittelst ihrer Wurzelknöllchen bedingt ist, hierbei nicht gewürdigt hat. Die Arbeiten HELLRIEGELS, denen sich besonders die bestätigenden schönen Versuche P. WAGNERS anreihen, demonstrierten in klarster Weise die Abhängigkeit des Gedeihens verschiedener phanerogamer Pflanzen von dem Reichtum des Bodens an Stickstoffverbindungen, von deren Aufnahme durch die Wurzeln somit die Eiweißsynthese in der Pflanze überhaupt in erster Linie bestimmt wird. Wünschenswert wäre es, diese Studien für die verschiedenen Formen der Wasserpflanzen zu erweitern, wodurch möglicherweise noch interessante biologische Tatsachen aufgedeckt werden könnten, und eine etwaige Teilnahme der submersen und schwimmenden Blätter an der Stickstoffgewinnung richtig eingeschätzt würde.

Vor den Arbeiten SAUSSURES²⁾ herrschte über den Modus der Stickstoffbeschaffung der Pflanzen wenig Klarheit, und verschiedene Forscher hielten es für zulässig, an eine Aufnahme von Luftstickstoff durch alle grünen Teile zu denken. SAUSSURE lenkte bereits die Aufmerksamkeit auf die Möglichkeit, daß der Ammoniakgehalt der Atmosphäre, welcher dem Boden stets kleine Ammoniakmengen durch die Niederschläge mitteilt, mit der Stickstoffversorgung der Gewächse in Beziehung gebracht werden könne, eine Ansicht, die bekanntlich später von LIEBIG³⁾ näher ausgeführt und energisch vertreten worden ist. Wir finden zu dieser Zeit auch bei DUMAS⁴⁾ und SCHATTENMANN⁵⁾ die Bedeutung von Ammonsalzen als Düngermaterial einer Würdigung unterzogen, während die hervorragende Wirkung und biologische Wichtigkeit der salpetersauren Salze erst etwas später durch BOUSSINGAULT gebührende Beachtung fand.

Die Synthese von Eiweißstoffen aus dem aufgenommenen Material findet partiell wahrscheinlich bereits schon in den Wurzeln statt, wenn auch aus den im vorigen Kapitel dargelegten Tatsachen der Schluß gestattet ist, daß weitaus die größte Menge der aufgenommenen Stickstoffverbindungen erst in den Assimilationsorganen zu Proteinsubstanzen verarbeitet wird, wo die überaus reichliche Gegenwart von Zucker und wohl auch die wirksamen Faktoren von Wärme, Licht, Sauerstoffzutritt in günstigster Weise ihre Wirkung entfalten können. Von dem unglücklichen Versuche MULDER⁶⁾, welcher eine Proteinsynthese in den Wurzeln aus Harninstoffen als wichtigsten Vorgang der Eiweißbildung in

1) J. B. BOUSSINGAULT, *Agronomie etc.*, Tome I, p. 1—136; Tome II, p. 307. Die Landwirtschaft, deutsche Übersetzung, Bd. IV, p. 267. — 2) SAUSSURE, *Recherch. chim. sur la végét.* (1804), p. 206. — 3) J. v. LIEBIG, *Die Chemie und ihre Anwendung etc.* (1843), p. 303. — 4) DUMAS, *Ann. chim. phys.* (3), Tome IV, p. 116 (1842). — 5) SCHATTENMANN, *Ann. chim. phys.* (3), Tome XI, p. 236 (1844). — 6) MULDER, *Physiolog. Chemie* (1844), p. 765.

der Pflanze annahm, darf man heute absehen. In neuerer Zeit hat MÜLLER-THURGAU ¹⁾ interessante Beobachtungen gesammelt, welche auf eine Eiweißbildung in den Wurzeln selbst bezogen werden können. Von dem Wurzelsystem verschiedener Pflanzen entfernte der genannte Forscher alle Seitenwurzeln, bis auf vier, von denen er je zwei in eine stickstofffreie und in eine vollständige Nährlösung tauchen ließ; nach Verlauf einiger Zeit waren an den beiden, aus den belassenen Seitenwurzeln entwickelten Wurzelsystemen sehr erhebliche Differenzen in der Entwicklung zugunsten der mit N versorgten Wurzeln sichtbar. Allerdings spielen bei derartigen Versuchen Wachstumsreize und Korrelationen eine so außerordentlich große Rolle, daß der Ernährungserfolg und die Möglichkeit einer lokalen Eiweißsynthese nicht als allein wirksamer Faktor bei diesen Resultaten angesehen werden kann. Übrigens wissen wir aus verschiedenen Beobachtungen [PETERMANN ²⁾, KOSINSKI ³⁾], daß Stickstoffhunger Überverlängerung der Wurzeln, besonders bei Zuckerdarreichung, erzeugt, während Stickstoffernährung das Wachstum der Wurzeln relativ herabsetzt und das Stengelwachstum begünstigt. GODLEWSKI ⁴⁾ fand in Bestätigung dieser Angaben, daß von der Gesamttrockensubstanz der Pflanze das Wurzelgewicht die höchsten Werte in stickstofffreien zuckerhaltigen Nährlösungen erreicht.

Vielleicht läßt die Konkurrenz der nitratbildenden Bakterien im fruchtbaren Ackerboden es kaum zu, daß die Kulturgewächse erheblichere Mengen von Ammoniaksalzen aufnehmen können. In unbebauten Böden fand A. BAUMANN ⁵⁾ nur unbestimmbare Spuren von Nitraten und wenige Milligramm NH_3 -Stickstoff pro Kilogramm Boden. Ob man daraus auf Prävalenz der Aufnahme von NH_3 -Stickstoff gegenüber Nitratstickstoff bei den auf solchen Böden gedeihenden Pflanzen schließen darf, ist mir zweifelhaft. Die Konkurrenzfrage zwischen Nitrat und Ammoniak in der N-Versorgung der Phanerogamen auf verschiedenartigem Bodensubstrat ist noch zu wenig untersucht. Über der Erkenntnis der natürlichen Wichtigkeit und der hohen Eignung der salpetersauren Salze für die Ernährung der Kulturpflanzen hat man es längere Zeit hindurch zu wenig gewürdigt, daß Ammonsalze unter verschiedenen Bedingungen mindestens ebenso geeignete Nährstoffe für Phanerogamen darstellen können. Die älteren Versuche von SCHATTENMANN und KUHLMANN ⁶⁾, welche die günstigste Menge von Ammonsalz in Düngungsversuchen zu bestimmen trachteten, hatten den Faktor der Nitrifikation noch nicht berücksichtigt, was auch bei der verschiedenen Deutung der Erfolge von Nitratdarreichung und Ammoniakdarreichung in den Arbeiten von SALM-HORSTMAR, BOUSSINGAULT, VILLE ins Gewicht fällt. In den Ruf, schlechtere Stickstoffquellen zu sein, als die salpetersauren Salze, kamen die Ammoniaksalze späterhin besonders durch die Erfahrungen von KNOP ⁷⁾ und anderen Forschern bei Wasserkulturen, und auch BIRNER und LUCANUS ⁸⁾ sahen nicht immer den gleichen guten Erfolg bei Ammondarreichung. Daß aber Ammonsalze allein selbst bei Wasserkulturen gute Resultate er-

1) MÜLLER-THURGAU, Biedermanns Centr., Agrik.-Chem., 1880, p. 42; Annal. d. Önolog., Bd. VIII, p. 239 (1880); Bd. XXV (1896), p. 595. — 2) A. PETERMANN, Just bot. Jahresber., 1890; Bd. I, p. 55. — 3) KOSINSKI, zit. bei GODLEWSKI, Ann. 4. — 4) E. GODLEWSKI, Zur Kenntnis d. Eiweißbildg. in den Pflanzen, Krakau 1903, p. 347 ff. — 5) A. BAUMANN, Landw. Versuchst., Bd. XXXIII, p. 247 (1887). Hier die einschlägige Literatur. — 6) KUHLMANN, Compt. rend., Tome XVII, p. 1118; Ann. chim. phys. (3), Tome XX, p. 223 (1847). — 7) W. KNOP, Landw. Versuchst., Bd. II, p. 75 (1860). — 8) BIRNER u. LUCANUS, Versuchst., 1866, p. 148.

geben, haben schon KÜHN und HAMPE¹⁾ gezeigt. In neuerer Zeit ist wiederholt über Ernährungsversuche berichtet worden, in denen Ammonsalze unter Eliminierung der Nitrifikationsmikroben dargereicht wurden. Nach PITSCH und VAN LOCKEREN-CAMPAGNE²⁾ vermögen verschiedene Kulturgewächse in der Tat in sterilisiertem Boden mit Ammoniaksalzen gut zu gedeihen; desgleichen sah MÜNTZ³⁾ bei Bohne, Mais und Hanf in sterilisiertem Boden unter Darreichung von Ammoniumsulfat gute Entwicklung, und auch GRIFFITHS⁴⁾ berichtete über ähnliche Erfahrungen. Doch soll nach PITSCH⁵⁾ der Ernteertrag bei Ammondüngung trotz normaler Entwicklung der Pflanzen ein geringerer sein, als bei Nitratdarreichung; PICHARD⁶⁾ fand ebenfalls eine solche Überlegenheit der Nitratdarreichung. Möglich ist es, daß die begünstigende Wirkung von Nitrat oder Ammonsalz in verschiedenem Lebensalter nicht gleich ist, und es ist in dieser Richtung auf die Angabe von HEIDEN⁷⁾ hinzuweisen, daß Roggen und Lupine in jugendlichem Alter durch Ammoniaksalze leicht geschädigt werden, sowie auf die Ergebnisse KELLNERS⁸⁾, wonach Sumpfreis in der ersten Entwicklung umgekehrt von Ammoniak sehr begünstigt, von Nitrat sehr gehemmt wird, während später die Nitratdarreichung diese Wirkung nicht besitzt. Nach NAGAOKA⁹⁾ scheinen Nitrate bei Sumpfreis überhaupt nicht so gut zu wirken wie Ammoniaksalze, was sehr verschiedene Ursachen haben kann.

Daß man in Ammoniakkulturen nicht alles in der Pflanze nachweisbare Ammoniak als aufgenommenes NH_4 ansehen darf, ist selbstverständlich, da viele Spaltungsprozesse sekundär NH_3 liefern können und im Stoffwechsel tatsächlich auch fortwährend liefern.

In methodischer Hinsicht, in Bezug auf Ammoniakbestimmung im Substrate, Wasser und Boden sei auf die einschlägigen Arbeiten von BOUSSINGAULT¹⁰⁾ und BERTHELOT¹¹⁾ verwiesen, wo die zu beachtenden Einzelheiten näher dargelegt sind.

§ 2.

Die Aufnahme salpetersaurer Salze durch die Wurzeln und der Gehalt der Pflanzen an Nitraten.

BOUSSINGAULT¹²⁾ hat zuerst bewiesen, daß Nitrate als alleinige Stickstoffnahrung zur Produktion namhafter Mengen von Pflanzensubstanz ausreichen, und hat auch bereits beobachtet, daß die Nitrate ebensogut oder noch besser wirken können, als Ammoniaksalze. Zu ähnlichen Ergebnissen kamen VILLE¹³⁾ und Fürst zu SALM-HORSTMAR¹⁴⁾. Für die

1) G. KÜHN u. HAMPE, Versuchst., 1867, p. 157, 167. — 2) O. PITSCH u. VAN LOCKEREN-CAMPAGNE, Versuchst., Bd. XXXIV, p. 217 (1887). — 3) A. MÜNTZ, Compt. rend., Tome CIX, p. 646 (1889). — 4) A. B. GRIFFITHS, Chem. News, Vol. LXIV, p. 147 (1891); Chem. Centr., 1891, Bd. II, p. 820. — 5) O. PITSCH, Landw. Versuchst., Bd. XLII, p. 1 (1893). — 6) P. PICHARD, Compt. rend., Tome CXVII, p. 125 (1895). — 7) E. HEIDEN, Naturforsch.-Vers. Cassel, 1878, p. 256. — 8) O. KELLNER, Landw. Versuchst., Bd. XXX, p. 18 (1884). Vgl. auch HARZ, Bot. Centr., Bd. XXIX, p. 223 (1887). — 9) M. NAGAOKA, Bull. Agric. Coll. Tokyo, Vol. VI, p. 285 (1904). — 10) BOUSSINGAULT, Agronomie etc., Bd. II, p. 150; Bd. III, p. 206. — 11) BERTHELOT u. ANDRÉ, Ann. chim. phys. (6), Tome XI (1887). — 12) BOUSSINGAULT, Agron., Tome I, p. 69, 136 (1860). — 13) G. VILLE, Recherch. expér. sur la végétation (1857). — 14) SALM-HORSTMAR, Versuche und Resultate über die Nahr. d. Pfl. (1856), p. 26. Vgl. auch die Darstellung bei J. SACHS, Experimentalphysiologie (1865), p. 137.

bis zum heutigen Tage außerordentlich bedeutungsvolle landwirtschaftliche Anwendung der Düngung mit Natronsalpeter¹⁾ war die Entdeckung der Salpeterlager in der peruanischen Provinz Tarapaka entscheidend, welche 1821 zuerst bekannt und seit 1831 in größerem Maßstabe ausgenützt worden waren; den peruanischen Ureinwohnern war trotz ihrer hochentwickelten Landwirtschaft und Düngungsstoffkenntnisse die Anwendung des Natronsalpeters unbekannt geblieben. BOUSSINGAULT²⁾, dem wir die ersten eingehenden Nachrichten über die südamerikanischen Salpeterlager verdanken, berichtete, daß bei Mazulipatam die Erde so salpeterreich ist und die Pflanzen (Tabak) sich so sehr mit Nitrat beladen, daß die Blätter ganz weiß werden. Nach BAUMÉ kann das Stengelmark von Helianthus wirklich so reich an Salpeter werden, daß es, auf Kohle gelegt, lebhaft detoniert.

Über die Ursache der günstigen Wirkung von Nitraten als Stickstoffnahrung wurden allerdings früher irrige Ansichten geäußert. KUHLMANN³⁾, welcher gleichfalls den guten Effekt der Salpeterdarreichung beobachtete, war der Meinung, daß das Nitrat im Boden vorerst in Ammoniaksalze übergeht, welche sodann von den Pflanzen aufgenommen werden. BOUSSINGAULT zeigte hingegen, daß Gegenwart von sich zersetzenden organischen Substanzen im Boden für die Wirkung der Nitrate unnötig sei; Sonnenrosen, in geglühtem Sande unter Salpeterdarreichung erzogen, hatten zu Ende des Versuches das 108-fache Gewicht der Samen in ihrer Trockensubstanz gebildet, während salpeterfreie Pflanzen nur die $4\frac{1}{2}$ -fache Vermehrung der Trockensubstanz zeigten. Im Boden wurde die gesamte Nitratmenge, welche die Pflanze von dem dargebotenen Material nicht aufgenommen hatte, mit geringem Verluste wiedergefunden. Helianthus schien für jedes Äquivalent assimilierten Stickstoffes ein Äquivalent Kali mitaufgenommen zu haben. BOUSSINGAULT hielt es demnach für wahrscheinlich, daß das Nitrat als solches von der Pflanze direkt aufgenommen wird. Die günstige Wirkung war übrigens schon von Beginne der Vegetation an sehr deutlich ausgeprägt. Auch für Lepidium konstatierte BOUSSINGAULT ähnliche, überaus günstige Ernährungserfolge, und er meint von den Nitraten: „ils concourent comme l'ammoniaque, mieux-même que l'ammoniaque à la production végétale.“ Neue Anregung zur Erforschung der Nitratwirkungen gab die Ausbildung der Wasserkulturmethode, welche in der Folge STOHMANN⁴⁾ sowie RAUTENBERG und KÜHN⁵⁾ hierzu benutzten; auch FITTBOGEN⁶⁾ verdanken wir analytische Studien hierüber. Zuletzt hat HELLRIEGEL⁷⁾ mit zahlreichen Mitarbeitern sorgfältige Vegetationsversuche in Sandkulturen mit Calciumnitratdüngung angestellt, woraus sich die Wirkungen der steigenden Nitratdarreichung auf die Entwicklung der Gerste mit voller Sicherheit ersehen lassen. Dabei ist es nicht ausgeschlossen, daß sich die Wirkung einer gewissen geringen Nitratgabe, wie die Versuche von WOLFF und KREUZHAGE⁸⁾ darzutun scheinen,

1) Nach A. MAYER, Agrikulturchemie, 5. Aufl., Bd. I, p. 161 sollen in England Versuche mit Salpeterdüngung schon zur Zeit Karls I. angestellt worden sein. — 2) BOUSSINGAULT, Agronomie, Tome II, p. 328. Angaben über frühere landwirtschaftliche Versuche mit Salpeterdüngung bei MULDER, Chemie d. Ackerkrume, Bd. III, p. 107 (1863). — 3) F. KUHLMANN, Ann. chim. phys. (3), Tome XX, p. 223 (1847). — 4) STOHMANN, Hennebergs Journ. f. Landw., 1864, p. 65. — 5) RAUTENBERG u. G. KÜHN, *ibid.*, p. 107. — 6) J. FITTBOGEN, Landw. Jahrb., 1874, p. 146. — 7) H. HELLRIEGEL, WILFARTH, WIMMER, PETERS, FRANKE, Zeitschr. Rübenzuckerindustrie, 1897, p. 141. — 8) E. WOLFF u. C. KREUZHAGE, Landw. Jahrb., Bd. XVI, p. 659 (1887).

bei der einen Pflanzenspecies als relativ geringfügig darstellt, während dieselbe Gabe bei einer anderen Pflanzenart bereits bedeutend hervortritt. Wenig bemerkenswerte Momente vermag ich in den Mitteilungen von DEMOUSSY¹⁾ zu finden, welche sich mit der Speicherung des Nitrates aus verdünnten Lösungen durch die Wurzeln beschäftigen, eine Erscheinung, welche wohl ähnlich wie andere Speichervorgänge nach dem Prinzip der Verteilung eines gelösten Stoffes auf zwei Lösungsmittel aufzufassen ist.

Im Boden ist den Pflanzen eine sehr verdünnte Nitratlösung geboten, meist nur wenige Milliontel oder Bruchteile von Milliontel Prozents der Bodenfeuchtigkeit, so daß man die Lösung als vollständig elektrolitisch dissoziiert ansehen kann, und ausschließlich NO_3 -Ionen als Stickstoffnahrung resorbiert werden. Die absolute Menge, welche zur Resorption kommt, ist trotzdem nicht gering, und PAGENSTECHER und MÜLLER²⁾ haben berechnet, daß die zu Bern gefaßten Brunnen der Aar pro Jahr über 6000 Pfund Nitrate zuführen. Der Ackerboden hält Nitrate lange nicht so fest wie Ammoniak, und es kann daher sehr viel Nitrat durch Auslaugen des Bodens verloren gehen. Die geringe Menge Salpetersäure, welche aus der Atmosphäre stammt und durch die Niederschläge den Pflanzen zugeführt werden kann, spielt keine biologische Rolle.

Das mitunter sehr reichliche Vorkommen von Kalisalpeter in Pflanzen wird schon von älteren Autoren [BRACONNOT³⁾] erwähnt, und auch die weite Verbreitung des Salpetervorkommens bei Phanerogamen findet sich z. B. bei DECANDOLLE⁴⁾ erläutert. In neuerer Zeit hat MOLISCH⁵⁾ unter Zuhilfenahme der Diphenylamin-Schwefelsäurereaktion und der Brucin- H_2SO_4 -Probe die Verbreitung der Nitrate und ihre Verteilungsgesetze studiert. Die Fehlerquellen, welche bei der Diphenylaminreaktion durch Gegenwart anderer oxydierbarer Stoffe beachtet werden müssen, finden sich ausführlich bei SCHIMPER⁶⁾ berücksichtigt, welcher zeigte, daß man das von MOLISCH beobachtete Ausbleiben der Diphenylaminreaktion in verholzten Zweigen nicht dahin deuten darf, daß daselbst kein Nitrat vorhanden ist, weil verholzte Zellwände die Reaktion hindern. Deshalb ist auch die von MOLISCH geäußerte Ansicht, daß die Holzgewächse wegen ihrer tiefergehenden Wurzeln nur Ammonsalze und keine Nitrate aufnehmen dürften, gegenstandslos geworden. Sehr viel Nitrat ist nach den Befunden von MOLISCH in den Chenopodiaceen, Amarantaceen, Urticaceen etc., welche KNO_3 -reiche Lokalitäten bewohnen, stets zugegen. Nach BONTIN⁷⁾ enthält *Amarantus ruber* 16 Proz., *A. atropurpureus* bis 22,77 Proz. der Trockensubstanz an KNO_3 . Übrigens fehlen Nitrate auch Farnen, Moosen und Hutzpilzen nicht. Sehr eingehende Angaben über Vorkommen von Nitrat hat SERNO⁸⁾ geliefert und auch BERTHELOT⁹⁾ quantitativ analytische Untersuchungen haben

1) DEMOUSSY, Compt. rend., Tome CXVIII, p. 79 (1894); Tome CXIX p. 868 (1895). — 2) PAGENSTECHER u. MÜLLER, zit. bei KNOF, Kreislauf der Stoffe, Bd. I, p. 109. — 3) H. BRACONNOT, Ann. chim., phys. (2), Tome XXXV, p. 260 (1827). — 4) CANDOLLE, Physiologie, Bd. I, p. 363. — 5) H. MOLISCH, Ber. bot. Ges., Bd. I, p. 150 (1883); Sitz.-Ber. Wien. Akad. 1887, Bd. XCV, p. 121. Über die Diphenylaminprobe vgl. auch A. WAGNER, Zeitschr. analyt. Chem., Bd. XX, p. 329. — 6) A. F. W. SCHIMPER, Flora, 1890, p. 217. — 7) A. BONTIN, Compt. rend., Tome LXXVI, p. 413 (1873); Tome LXXVIII, p. 261 (1874). Vgl. auch BROSSET, ibid., Bd. LXXIX, p. 1274. — 8) SERNO, Landw. Jahrb., Bd. XVIII, p. 877 (1890). — 9) BERTHELOT, Compt. rend., Tome XCVIII, p. 1506; Tome XCIX (1884).

zum allgemeinen Vorkommen der Nitrate Belege geliefert, denen folgende Zahlen (auf 1000 Teile Trockensubstanz bezogen) entnommen seien:

<i>Hylocomium triquetrum</i>	0,055	<i>Prunus domestica</i> , junge Sprosse	0,12
<i>Scirpus lacustris</i>	0,049	<i>Solanum tuberosum</i>	15,4
<i>Triticum sativum</i>	27,8	<i>Bryonia dioica</i>	33,3
<i>Avena sativa</i>	9,5	<i>Brassica</i>	2,8
<i>Papaver Rhoeas</i>	31,6	<i>Trifolium pratense</i>	Spuren

Die Zahlen für dieselbe Pflanze schwankten aber in Untersuchungen von derselben Lokalität zu verschiedenen Zeiten in manchen Fällen bedeutend. Die Zuckerrübe enthält nach BARRAL¹⁾ bis 13,9 Proz. der Trockensubstanz an KNO_3 (englische Mammuthrübe). NEDOKUTSCHAEFF²⁾ machte die Wahrnehmung, daß Keimlinge von typischen Salpeterpflanzen, wie *Helianthus*, *Cucurbita*, in Wasserkultur ihre maximale Speicherung an Nitrat-N nur bei Darreichung von KNO_3 aufweisen. Voraussichtlich werden aber noch andere Ernährungseinflüsse die Nitratspeicherung beherrschen. Erwähnt sei, daß ZACHARIAS³⁾ angibt, Salpetersäure sei in den Siebröhren von *Cucurbita* nachweisbar.

Salpetersäure wird, so viel derzeit bekannt, im Organismus der höheren Pflanzen unter keinen Umständen gebildet. Angaben über Entstehung von Nitraten in Pflanzen tauchten seit LIEBIG⁴⁾ in der Literatur immer wieder auf. So hatten BERTHELOT und ANDRÉ⁵⁾ Nitratbildung bei Phanerogamen angenommen, ebenso KREUSLER⁶⁾ und später BELZUNG⁷⁾; doch sind die von diesen Autoren beigebrachten Wahrscheinlichkeitsgründe durchaus nicht überzeugend gewesen, und einige Autoren haben denn auch später ihre Meinung in dieser Hinsicht geändert⁸⁾. Gründe gegen die Nitratenstehung bei höheren Pflanzen und Widerlegung der oben erwähnten Arbeiten haben in neuerer Zeit besonders MOLISCH, FRANK⁹⁾ und SCHULZE¹⁰⁾ beigebracht.

Die quantitative Verteilung der Nitrate im Pflanzenorganismus hängt von vielen Faktoren ab, unter welchen der lokale Verbrauch zur Eiweißsynthese einer der wichtigsten ist, und man darf mit verschieden großer Wahrscheinlichkeit aus dem konstanten Vorkommen minder großer Nitratmengen in gewissen Organen oder Teilen von solchen auf eine raschere Verarbeitung der Nitrate daselbst schließen. Daß in den Wurzeln selbst Nitrate zur Eiweißsynthese verbraucht werden, scheint aus den Erfahrungen von ISHIZUKA¹¹⁾ hervorzugehen, welche wenigstens für manche Objekte beim Aufbewahren durch mehrere Wochen Verschwinden von Nitraten und Eiweißneubildung in erheblichem Maße zeigten; doch war die Eiweißneubildung viel reichlicher, als dem verschwundenen Nitrat entsprach. In den Laubblättern wurde schon von

1) J. A. BARRAL, Compt. rend., Tome LXXXVII, p. 1084 (1878). — 2) N. NEDOKUTSCHAEFF, Ber. bot. Ges., Bd. XXI, p. 431 (1903). — 3) E. ZACHARIAS, Bot. Ztg., 1884, p. 65. — 4) LIEBIG, Chemie und ihre Anwend. etc. (1842), p. 75. Später drückte sich LIEBIG vorsichtiger aus. — 5) BERTHELOT u. ANDRÉ, Compt. rend., Tome XCIX, p. 355, 403, 428, 683; Tome CX, p. 109 (1884). — 6) U. KREUSLER, Landw. Jahrb., 1886, p. 309. — 7) E. BELZUNG, Journ. de Bot., 1893, p. 87; Ann. sc. nat. (7), Tome XV, p. 249 (1892). — 8) Vgl. KREUSLER, Ber. chem. Ges., Bd. XX, p. 999 (1887); SCHULZE, ibid., p. 1500. — 9) A. B. FRANK, Ber. bot. Ges., Bd. V, p. 472 (1887). — 10) E. SCHULZE, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXII, p. 82 (1896). — 11) T. ISHIZUKA, Bull. Agric. Coll. Tokyo, Vol. II, p. 471 (1896).

SOROKIN¹⁾, SCHLOESING²⁾, SUTTER-ALWENS³⁾ ein relativ geringer Gehalt an Nitrat gefunden, und ganz Ähnliches von FRÜHLING⁴⁾ konstatiert. Meistens nimmt in krankartigen Stengeln die Nitratmenge nach oben hin allmählich ab [MOLISCH, MONTEVERDE⁵⁾], in den Blättern enthält die Stielbasis am reichlichsten Nitrate, im Blattparenchym pflügen sich nur Spuren zu finden; in den Blüten wurde nur bei sehr reichlichem Salpetergehalt der Pflanze Nitrat gefunden. Natürlich ist bei Anstellung solcher Untersuchungen unter alleiniger Verwendung der mikrochemischen Diphenylaminprobe große Vorsicht geboten, und es hält schwer, aus den von FRANK⁶⁾ gemachten Befunden, daß die Diphenylaminreaktion in den Wurzelspitzen fehlt, und in der Haarregion der Wurzeln, sowie von da aufwärts in den Epidermis- und Rindenzellen stark zu erzielen ist, einen direkten Schluß zu ziehen. Für den negativen Ausfall der Diphenylaminprobe in verholzten Zweigen hat SCHIMPER ein interessantes Gegenstück in der Tatsache aufgefunden, daß künstlich mit Salpeterlösung injizierte Holzstückchen die Reaktion ebenfalls nicht geben. Derartige Bedenken gestatten es nicht, den von FRANK gezogenen Schluß, daß bei salpeterarmen Pflanzen die Nitrate bereits in der Wurzel assimiliert werden und gar nicht in die Blätter gelangen, als bewiesen anzusehen. SCHIMPER⁷⁾ verdankt man eine Reihe interessanter Tatsachen, welche sich zu gunsten der Meinung, daß sich eine besonders lebhaft Nitratzersetzung in belichteten Laubblättern entfalte, verwenden lassen. Auch an abgeschnittenen, im Wasser stehenden Blättern, welche im Mesophyll bis in die kleinsten Nerven hinein ursprünglich starke Nitratreaktion gaben, ließ sich nach Verlauf mehrerer Tage feststellen, daß fast das gesamte Nitrat verschwunden war. Der Grad der Besonnung war von sehr merklichem Einflusse auf das Verschwinden von Nitraten in Pelargoniumblättern (Topfexemplare); in den weißen Stellen panachierter Blätter sowohl, wie in den fast chlorophyllfreien Tradescantiafufwurzeln blieb die Nitratreaktion auch nach mehrträgiger Einwirkung intensiven Sonnenlichtes ohne merkliche Veränderung. Übrigens sind nach SCHIMPER Schattenblätter auch stets nitratreicher als Sonnenblätter. Wendet man Calciumnitrat als Nährstoff an, so kann man den Prozeß der Nitratverarbeitung sehr schön, wie SCHIMPER zeigte, durch die Ablagerung des oxalsauren Kalkes, welche durch die geringere Verarbeitung des Kalkes bedingt ist, kontrollieren. In methodischer Hinsicht sei, den quantitativen Nachweis von Salpetersäure in Pflanzen betreffend, bemerkt, daß die (bei Wasseruntersuchungen sonst verwendbare) Indigotinmethode [BOUSSINGAULT⁸⁾] nur höchst unsichere und schwankende Werte liefert. Die verlässlichste Bestimmungsmethode ist die von SCHLOESING⁹⁾ zur Nitratbestimmung in Tabakblättern ausgearbeitete Methode der Reduktion zu NO durch Eisenchlorür in salzsaurer Lösung, deren eingehende Beschreibung sich

1) W. SOROKIN, Just Jahresber., 1875, p. 871. — 2) SCHLOESING, Ann. chim. phys. (3), Tome XL, p. 479. — 3) SUTTER-ALWENS, Ökonom. Fortschritte v. Zöller, Bd. I, p. 97 (1867). — 4) R. FRÜHLING, Landw. Versuchst., Bd. IX, p. 9, 157. Ferner HOSAEUS, Jahresber. Agrik.-Chem., 1865, p. 87; FRÜHLING u. GROUVEN, Versuchst., Bd. VIII, p. 471; SCHULTZE, ibid., Bd. IX, p. 444; WULFERT, ibid., Bd. XII, p. 164; EMMERLING, ibid., Bd. XXIV, p. 136; BERTHELOT u. ANDRÉ, l. c. — 5) MONTEVERDE, Just bot. Jahresber., 1883, Bd. I, p. 57. — 6) FRANK, Ber. bot. Ges., Bd. V, p. 472 (1887). — 7) A. F. W. SCHIMPER, Flora, 1890. — 8) BOUSSINGAULT, Agronomie etc., Tome II. Vgl. auch FRESENIUS, Quantit. Analyse, Bd. II, p. 157. — 9) SCHLOESING, Ann. chim. phys. (3), Tome XL, p. 479; Journ. prakt. Chem., Bd. LXII, p. 142.

in allen analytischen Handbüchern¹⁾ findet, und welche derzeit besonders in der durch WAGNER²⁾ eingeführten Modifikation des Apparates beliebt ist. In der Wasseranalyse wird die sehr einfache und praktische Modifikation nach F. SCHULZE³⁾ und TIEMANN angewendet. In neuerer Zeit haben sich einige „Ammoniakmethoden“ durch ihre schnelle Ausführbarkeit und Sicherheit als vorteilhaft erwiesen; man reduziert in schwefelsaurer oder alkalischer Lösung mit Zink oder Eisenstaub. Hier ist die Methode von ULSCH⁴⁾ zu nennen. Um die KJELDAHLsche Verbrennungsmethode auf Nitrate anwendbar zu machen, haben JODLBAUER⁵⁾ und FÖRSTER⁶⁾ einen Zusatz von Phenolschwefelsäure oder Benzoësäure oder Salicylsäure in konzentrierter Schwefelsäure gelöst zum Aufschließungsgemisch angegeben.

§ 3.

Resorption organischer Stickstoffverbindungen durch Phanerogamenwurzeln.

Daß die theoretische Möglichkeit, verschiedene organische Stickstoffverbindungen durch das Wurzelsystem zur Aufnahme bringen zu lassen, und bei geeigneter Auswahl der dargereichten Verbindungen Eiweißsynthese auf Kosten dieser Stoffe zu veranlassen, realisierbar ist, wurde schon durch eine Reihe älterer Erfahrungen gezeigt. HAMPE⁷⁾, sowie CAMERON⁸⁾ hatten für Harnstoff die Möglichkeit einer Resorption und Verarbeitung durch die Wurzeln höherer Pflanzen gezeigt. KNOP und WOLF⁹⁾ bewiesen, daß bei Gramineen in Wasserkultur Glykokoll, Tyrosin, Leucin zur Eiweißbildung unter solchen Verhältnissen Verwendung finden, während Nitrobenzoesäure, Pikrinsäure und Anthranilsäure indifferent waren, und Koffein, Ferro- und Ferricyankali, sowie Thiosinamin giftig wirkten. Mehr indifferent waren auch Morphin, Chinin, Cinchonin und Hippursäure. BENTE¹⁰⁾ fand, daß Maiswurzeln Acetamid und Asparagin verarbeiten können; VILLE¹¹⁾ berichtete über die Möglichkeit einer Aufnahme und Verarbeitung von Alkylaminen. In allen diesen älteren Versuchen war jedoch die Ansiedlung und sekundäre Wirkung von Bakterien in der Nährlösung nicht berücksichtigt worden. Die Versuche von VOGEL¹²⁾, nach denen Harnsäure und Guanin von den Wurzeln nicht aufgenommen werden sollen, hatten wohl wie die früher erwähnten Experimente unter der Mitwirkung von Bakterien zu leiden. BAESSLER¹³⁾ suchte diese Fehlerquelle, anscheinend mit Glück, dadurch zu umgehen, daß er die Maispflanzen, mit denen er arbeitete, in stickstofffreier Nähr-

1) FRESSENIUS, I. c., Bd. I, p. 522. Nachprüfungen: FRESSENIUS, Zeitschr. analyt. Chem., Bd. I, p. 39; R. FRÜHLING u. H. GROUVEN, Landw. Versuchst., Bd. IX, p. 14, 150; E. SCHULZE, Zeitschr. analyt. Chem., Bd. VI, p. 384. — 2) P. WAGNER, Chem.-Ztg., 1884, p. 651; Zeitschr. analyt. Chem., Bd. XXIII, p. 559. Ferner vgl. FRESSENIUS, I. c., Bd. II, p. 709; KÖNIG, Untersuchung landw. wicht. Stoffe, 2. Aufl., p. 138. — 3) Beschrieben von H. WULFERT, Zeitschr. analyt. Chem., Bd. IX, p. 400. — 4) K. ULSCH, Chem. Centr., 1890, Bd. II, p. 926. — 5) M. JODLBAUER, Landw. Versuchst., Bd. XXXV, p. 447 (1888). — 6) O. FÖRSTER, Chemik.-Ztg., Bd. XIII, p. 229 (1889); Bd. XIV, p. 1673, 1690 (1890). — 7) HAMPE, Landw. Versuchst., Bd. VII, p. 308; Bd. VIII, p. 225; Bd. IX, p. 49. — 8) CAMERON, *ibid.*, Bd. VIII, p. 235. — 9) W. KNOP u. W. WOLF, *ibid.*, Bd. VII, p. 463 (1865); KNOP, Kreislauf d. Stoffe, p. 618. — 10) F. BENTE, Journ. f. Landw., 1874, p. 113. — 11) G. VILLE, Biedermanns Centr., Agrik.-Chem., Bd. VIII, p. 379 (1875). — 12) A. VOGEL, Abhandl. bayer. Akad., II. Kl., Bd. X, III. Abt. — Über Calciumcyanamid R. PEROTTI, Chem. Centr. 1905, Bd. I, p. 117. Kalkstickstoff: R. OTTO, *ibid.* 13) P. BAESSLER, Landw. Versuchst., Bd. XXXIII, p. 231 (1886).

lösung zog und sie nur für einige Stunden täglich in die Asparaginslösung einsetzte. Unter solchen Umständen konnte der Stickstoffgewinn und die Eiweißvermehrung auf Kosten des dargereichten Asparagins sehr deutlich festgestellt werden.

Große Sorgfalt auf Vermeidung von Bakterieninfektion ist in den ausgedehnten Untersuchungen von LUTZ¹⁾ über die Aufnahme von Alkylaminen und anderen Stickstoffverbindungen durch Cucurbita, Helianthus, Zea und andere Phanerogamen verwendet worden, so daß vollständig sichergestellt werden konnte, daß eine Reihe von Aminen: Methylamin, Äthyl-, Propyl-, Butyl-, Amylamin ohne Überführung in Ammoniak und ohne Eingreifen von Nitrifikationsmikroben aufgenommen und verarbeitet werden. Glykolamin, Betain, Tetramethyl- und Tetraäthylammonium, Allyl- und Benzylamin, sowie Pyridin wurden nicht verbraucht. Dasselbe gibt LUTZ von Leucin und Tyrosin an, wozu jedoch seine Versuche mir noch nicht ausreichend erscheinen; auch SCHULZE²⁾ konnte diesbezüglich auf die geringe Beweiskraft der von LUTZ erhaltenen negativen Ergebnisse hindeuten.

Wenn die Aminosäuren auch, wie OVERTON³⁾ fand, nur sehr langsam die Plasmahaut passieren, so ist doch offenbar selbst diese geringe Geschwindigkeit der Aufnahme ausreichend, um eine genügende Stickstoffversorgung zu gestatten.

Nach KAWAKITA⁴⁾ ist Guanidin für Phanerogamen schädlich, Biuret wirkt etwas weniger giftig.

Wiederholt ist die Frage aufgeworfen worden, ob die Wurzeln der chlorophyllführenden Phanerogamen unter natürlichen Verhältnissen stickstoffhaltige organische Bodensubstanzen ausnützen. Daß sie dies indirekt, durch Vermittlung von Pilzen, welche an endotrophen Mykorrhizabildungen in den Wurzelzellen beteiligt sind, imstande sind, wird durch manche Erfahrungen nicht unwahrscheinlich gemacht, wie anderen Ortes (Bd. II, p. 127) ausgeführt worden ist; mehrere Forscher neigen zu der Ansicht, daß die Hyphen der Pilze innerhalb der Zellen der Wirtspflanze durch Zellenzyme angegriffen und verdaut werden können. SHIBATA⁵⁾ fand proteolytisches Enzym in den Mykorrhiza führenden Zellen, und nimmt auch an, daß die Chitinmembran der Pilzhyphe zur Zellenzyme gelöst werden könne. Die direkte Aufnahme von stickstoffhaltigen Huminstoffen aus dem Boden durch Phanerogamenwurzeln ist durchaus problematisch. Doch ist, aus einigen Versuchen von MOLISCH⁶⁾ zu schließen, eine oxydierende Wirkung der Wurzelauausscheidungen auf Humusstoffen möglich, und auch NIKITINSKY⁷⁾ verhält sich zur Annahme einer Assimilation organischer, stickstoffhaltiger Bodensubstanzen durch Phanerogamenwurzeln nicht ablehnend. Für Pilze und Bakterien kann man sich bestimmter äußern, nachdem REINITZER⁸⁾ und NIKITINSKY gefunden haben, daß der Ammoniakstickstoff der Huminsäure von Penicillium assimiliert wird, und (letzterem Autor zufolge) auch verschiedene Bodenbakterien in Gegenwart einer geeigneten Kohlenstoffquelle sich mit Stickstoff aus Huminstoffen versorgen können.

1) LUTZ, Ann. sc. nat. (7), Tome VII, p. 1 (1899). — 2) E. SCHULZE, Landw. Versuchst., Bd. LVI, p. 97, 293 (1902). — 3) OVERTON, Vierteljahrsschr. naturforsch. Gesellsch. Zürich, Bd. XLIV, p. 106 (1899). — 4) J. KAWAKITA, Bull. Agric. Coll. Tokyo, Vol. VI, p. 181 (1904). — 5) SHIBATA, Jahrb. wiss. Botan., Bd. XXXVI, p. 649 (1902). — 6) H. MOLISCH, Sitz.-Ber. Wien. Akad., 1887, Bd. XCVI (I), p. 84. — 7) J. NIKITINSKY, Jahrb. f. wiss. Bot., Bd. XXXVII, p. 365 (1902). — 8) F. REINITZER, Bot. Ztg., 1900, Bd. I, p. 58.

Kohlenstoff und Stickstoff zugleich können aber auch diese Organismen nach den übereinstimmenden Berichten der beiden genannten Autoren aus Huminstoffen nicht beziehen. Aus manchen aus der Praxis stammenden Beobachtungen, wie aus der angeblichen günstigen Wirkung des Durchwucherns von Hornspänen auf Wurzeln¹⁾, läßt sich ein exakter Schluß kaum ableiten. Die Assimilation der chemisch noch so spärlich erforschten Huminstoffe des Bodens ist derzeit überhaupt ein sehr wenig bekanntes Kapitel der Ernährungsphysiologie.

Von sonstigen Beobachtungen über Resorption differenter Stickstoffquellen seien genannt die Versuche von BENEDICENTI und DE TONI²⁾ über Aufnahme von p-Amidobenzoessäure und eine Reihe von Arbeiten, die sich auf die Resorption von Alkaloiden durch Wurzeln beziehen. HECKEL³⁾ bemühte sich, die Samenalkaloide von Cola, Datura, Strychnos, Physostigma sogar als Reservestoffe hinzustellen, eine Meinung, die nicht begründet ist, wiewohl verschiedene Pflanzenbasen relativ unschädlich für die eigene Pflanzenspecies und andere Species genannt werden müssen. So fand MARCACCI⁴⁾, daß Atropin und Morphin für Erbsen- und Bohnenkeimlinge wenig schädlich sind, mehr das Strychnin. Veratrin, Cinchonin, Chinin. Cocain hemmt die Keimung der Kresse nach CHARPENTIER bei 0,3 Proz., doch tötet auch 5-proz. salzsaures Cocain die Pflänzchen noch nicht ab. Ähnliche Resultate erhielten auch DE TONI und MACH⁵⁾ bezüglich der Einwirkung von Nikotin und Solanin auf Keimpflänzchen von Nicotiana.

Einundvierzigstes Kapitel: Die Resorption stickstoffhaltiger Substanzen durch die Blätter der insektenfangenden Pflanzen (Carnivoren).

Die Hauptbedeutung des Tierfanges bei den zu dieser Tätigkeit ausgerüsteten Pflanzen besteht, wie man wohl als festgestellt annehmen kann, in der Gewinnung stickstoffhaltiger Materialien, da es sich durchgängig um kräftig kohlen säureassimilierende Pflanzen handelt. Über den Nutzen der Fleischnahrung für die verschiedenen Formen der tierfangenden Phanerogamen [die biologischen Einrichtungen, die von DARWIN, GOEBEL und anderen Forschern in trefflicher Weise erläutert worden sind⁶⁾, fallen nicht in den Kreis dieser Betrachtungen] bestanden wohl in älterer und neuerer Zeit⁷⁾ hie und da Zweifel; doch dürfen wir

1) E. K. KLAUSEN, Just bot. Jahresber., 1888, Bd. I, p. 33. — 2) A. BENEDICENTI u. G. B. DE TONI, Giornale della Accad. med. Torino, 1901. — 3) E. HECKEL, Compt. rend., Tome CX, p. 88 (1890). — 4) A. MARCACCI, Ber. chem. Ges., Bd. XXI, Ref. p. 306. — 5) DE TONI u. P. MACH, Sopra l'influenza esercitata dalla Nicotina e dalla solanina sulla germinazione, Venezia 1893. (Atti Istit. Veneto di scienze (7), Vol. IV (1892/93). — 6) CH. DARWIN, Insektenfressende Pflanzen, 1876; CRAMER, Über die Insektenfress. Pflanzen, Zürich 1877; GOEBEL, Pflanzenbiologische Schilderungen, 1891; DRUDE, Schenks Handb. d. Botanik, Bd. I. Allgemeine physiologische Betrachtungen über Insektivoren bei PFEFFER, Landw. Jahrb., 1877, p. 969. Pflanzenphysiologie, 2. Aufl., Bd. I, p. 364 (1897). In den genannten Werken ist auch die Geschichte der Erforschung der in Rede stehenden Vorgänge dargelegt. — 7) DECANDOLLE, Archiv. des science. phys., Avril 1876. Ferner NORDTSTEIDT, Just Jahresber., 1874, Bd. II, p. 786; E. ASCHMANN, Just Jahresber.,

wenigstens für eine Reihe von Formen es als erwiesen betrachten, daß die Ausübung des Tierfanges eine entschieden Vorteil bringende Funktion ist, welche allerdings nicht als unbedingt lebensnotwendig bezeichnet werden kann.

Daß *Drosera rotundifolia* besseres Wachstum und vermehrte Produktion von Körpersubstanz zeigt, wenn man die Pflanzen mit Blattläusen, gehacktem Fleisch etc. füttert, haben die Parallelversuche mit ungefügten Pflanzen [F. DARWIN ¹⁾, REES, KELLERMANN und RAUMER ²⁾, BÜSGEN ³⁾] übereinstimmend ergeben. Die Zahl der Blütenstände war größer, die Zahl der Samen und deren Gewicht mehr als verdoppelt, auch die Zahl der Blätter fand DARWIN vermehrt, ohne daß die Spreiten größere Flächenausdehnung erhielten. Nachteilige Folgen erwachsen aber für *Drosera* wie für andere untersuchte tierfangende Pflanzen aus dem Unterbleiben einer Fleischfütterung in keiner Weise.

Die naheliegende Annahme, daß die carnivoren Pflanzen sich die Eiweißstoffe ihrer Beute durch proteolytische Enzyme zugänglich machen, hat sich in der Tat für eine Reihe von Fällen bewahrheitet, ohne daß jedoch alle Vorkommnisse insektenfangender Pflanzen in dieser Richtung hinreichend erforscht und aufgeklärt genannt werden können.

Bei *Droserablättern* erhielten zuerst REES und WILL ⁴⁾ positive Resultate, indem es diesen Forschern gelang, eine lösende Wirkung auf Fibrinflocken durch das mit Salzsäure versetzte Glycerinextrakt der Blätter sicherzustellen. CH. DARWIN ⁵⁾, welcher die lösende Wirkung des nativen *Droserasekretes* auf verschiedene Eiweißstoffe feststellte, machte darauf aufmerksam, daß das Sekret der Blatttentakeln nach erfolgter Berührung mit stickstoffhaltigen Substanzen nicht nur reichlicher wird, sondern auch saure Reaktion annimmt. Es ist noch nicht bekannt, welche Natur dieser Säure, die wahrscheinlich als Hilfsstoff für die Eiweißverdauung zu fungieren bestimmt ist, zukommt. Nach den von DARWIN zitierten Angaben von FRANKLAND sind freie Mineralsäuren in den *Droserablättern* nicht vorhanden, wohl aber Propionsäure, Buttersäure und Valeriansäure nachzuweisen. Die von WILL ⁶⁾ in GORUPS Laboratorium ausgeführte Untersuchung des Wasserextraktes aus Sonnentaublättern ergab gleichfalls Buttersäure und Propionsäure, dann auch Ameisensäure. STEIN ⁷⁾ gab an, daß man aus *Drosera intermedia* Zitronensäure erhalten könne. Bezüglich des proteolytischen *Drosera*-enzym selbst fehlen jedoch neuere Untersuchungen ganz, welche um so wünschenswerter erscheinen, als HOPPE-SEYLER und HERTER ⁸⁾ sich vergebens bemühten, das proteolytische Enzym der *Droserablätter* zu isolieren. Sehr zweifelhaft klingt die Angabe von WARGUNIN ⁹⁾, wonach die Wasserinfusion von *Droserablättern* Fibrin löst und diese Wirkung durch Kochen nicht einbüßt.

1877, p. 730; E. REGEL, Bot. Ztg., 1879, p. 645; DUCHARTRE, Bull. soc. bot., Tome XXV (1878). Die Ansichten der älteren Botaniker hierüber: vgl. MEYEN, Physiologie, Bd. III, p. 550; TREVIRANUS, Physiol. d. Gewächse (1835), Bd. I, p. 482, 501.

1) FR. DARWIN, Journ. Linn. soc., Vol. XVII, p. 17 (1878). — 2) M. REES, KELLERMANN u. v. RAUMER, Bot. Ztg., 1878, p. 209. — 3) M. BÜSGEN, Bot. Ztg., 1883, p. 569. — 4) REES u. WILL, Bot. Ztg., 1875, p. 713. — 5) CH. DARWIN, Insektenfressende Pflanzen, p. 76. — 6) WILL u. REES, Centr. Agrik.-Chem., Bd. X, p. 230. — 7) G. STEIN, Ber. chem. Ges., Bd. XII, p. 1603 (1879). Dort auch andere einschlägige Literaturangaben. — 8) HOPPE-SEYLER u. HERTER, Pflüg. Arch., Bd. XIV, p. 396. — 9) W. WARGUNIN, Just. bot. Jahresher., 1881, Bd. I, p. 53.

Für die Dionaablätter konstatierte DARWIN mit Sicherheit, daß das Drüsensekret, welches durch den Reiz der aufgelegten Eiweißpartikel produziert wird, Eiweiß, Fleisch und Gelatine auflöst; doch ist von dem proteolytischen Enzym selbst noch nichts bekannt geworden. Der Drüsen-saft scheint hier noch stärker sauer zu reagieren als bei *Drosophyllum*. Es soll nach DEIVAR¹⁾ reichlich Ameisensäure darin vorkommen. Nach DARWIN ist die verdauende Tätigkeit der Dionaablätter nicht besonders energisch, wie aus der Tatsache hervorzugehen scheint, daß das Blatt über der Beute längere Zeit zusammengeklappt verharrt und den Prozeß nur wenigmal ausführen kann.

Etwas besser bekannt ist die Eiweißverdauung der *Drosophyllum*-blätter, die DARWIN ebenfalls schon studierte. In GOEBELS Versuchen ging die Resorption von Fibrinflocken an warmen Tagen sehr intensiv vor sich. Das Sekret der Tentakel reagiert hier bereits an ungereizten Drüsen stark sauer; es soll sich nach DEWÈVRE²⁾ nicht um Ameisensäure handeln. Wie GOEBEL fand, wird das proteolytische Enzym, welches von LAWSON TAIT³⁾ als *Droserin* bezeichnet wurde, auch bei *Drosophyllum* erst auf den Reiz der Berührung mit dem eiweißhaltigen Körper hin produziert, und zwar von den kleinen Blattrüsen, wogegen die langen reichlich Schleim absondernden Drüsen vor allem als Fangapparate dienen. Von der durch F. COHN⁴⁾ zuerst näher studierten *Aldrovandia vesiculosa* fehlen bisher biochemische Untersuchungen.

Am besten bekannt ist der Verdauungsvorgang in den Kannen der *Nepenthes*-arten. HOOKER⁵⁾ fand zuerst, daß binnen 24 Stunden kleine Eiweißwürfelchen, und Fibrinflocken schon innerhalb 2—3 Stunden in dem Kannensekrete gelöst werden; er stellte fest, daß die Wirkung des Sekretes nach Abfüllen in Reagenzgläser viel schwächer ist. LAWSON TAIT konnte feststellen, daß die noch geschlossenen Kannen weder Säure noch Enzym in ihrer Inhaltsflüssigkeit führen, und daß sowohl das proteolytische Enzym als die Säure erst in den bereits geöffneten gereizten Kannen auftreten. Die Abhängigkeit der Säureproduktion von einer Reizung durch N-haltige Nahrung ergab sich auch in den Untersuchungen von GORUP-BESANEZ⁶⁾. Während das neutrale Sekret ungereizter Kannen auf gequollenes Fibrin auch in längerer Zeit nicht einwirkte, verdaute das saure Sekret gereizter Kannen Fibrinflocken bei 40° schon in einer Stunde. Ein Zusatz von wenigen Tropfen verdünnter Salzsäure beschleunigte die Proteolyse so energisch, daß das Fibrin schon in 1/4 Stunde aufgelöst war; das Verdauungsgemisch gab dann keinen Niederschlag mit Ferrocyankali und Essigsäure, oder mit Mineralsäuren, wohl aber mit Sublimat, Tannin, Phosphorwolframsäure, und lieferte eine rosenrote Biuretreaktion. Günstige Wirkung äußerte auch Zusatz von Ameisensäure. VINES⁷⁾ zeigte sodann, daß auch das Glycerinextrakt aus den Kannen proteolytisch wirkt, wenngleich schwächer als das Sekret gereizter Kannen. Nach VINES erhält man durch Vorbehandlung des Materials mit Essigsäure ein stärker wirksames Glycerinextrakt, woraus

1) DEIVAR. zit. von BALFOUR, Gard. Chronicle, 1875 (II), Vol. VIII, p. 67. Über *Dionaea* auch GARDINER, Proc. roy. Soc. London, Vol. XXVI, p. 180 (1884).

— 2) A. DEWÈVRE, Ann. sc. nat. (8), Tome I, p. 19 (1895); A. MEYER u. DEWÈVRE, Bot. Centr., Bd. LX, p. 32 (1894). — 3) LAWSON TAIT, Nature, 1875, p. 251. — 4) F. COHN, Beitr. z. Biolog. d. Pflanz., Bd. I, Heft 3, p. 71 (1875). Auch DARWIN, l. c., p. 290. Über *Byblis gigantea* Lindl. A. G. HAMILTON, Bot. Centr. Bd. XCVI, p. 579 (1904). — 5) J. HOOKER, Nature, Vol. X, p. 366 (1874). — 6) GORUP-BESANEZ u. WILL, Ber. chem. Ges., Bd. IX, p. 673 (1876); Sitz.-Ber. phys. Soc. Erlangen, 1876, p. 152. — 7) VINES, Journ. Linn. soc., Vol. XV, p. 427 (1877); Journ. Anat. and Physiol., Vol. XI, p. 124 (1876).

VINES schloß, daß man ein „Pepsinogen“ im Kannengewebe annehmen könne.

Die in der Folge von DUBOIS¹⁾, TISCHUTKIN²⁾, COUVREUR³⁾ geäußerte Ansicht, daß die Proteolyse in den Nepentheskannen und bei den Blättern anderer tierfangender Pflanzen das Werk von Bakterien sei, welche sich in der Sekretflüssigkeit ansiedeln, entbehrt einer hinreichenden Kritik und wurde auch schon mehrfach, so besonders durch GOEBEL⁴⁾ und VINES⁵⁾ widerlegt. Der letztgenannte Forscher bewies, daß die Eiweißverdauung in den Nepentheskannen selbst bei Gegenwart antiseptischer Stoffe vor sich geht. Bei VINES finden sich auch die älteren Analysen der Flüssigkeit in den Nepentheskannen mitgeteilt. VOELCKER⁶⁾ gab an, daß im Trockenrückstande des Sekretes 38,6 Proz. Apfel- und Zitronensäure, 50,42 Proz. KCl, 6,36 Proz. Na₂CO₃, ferner Ca (2,59) und Mg (2,59) gefunden wird. GOEBEL neigt zu der Ansicht, daß die sezernierte Säure auch bei Nepenthes Ameisensäure sei. Die proteolytische Wirksamkeit behält das Sekret nach VINES selbst in Gegenwart von konzentriertem Glycerin oder 1 Proz. Blausäure bei. Das Glycerinextrakt aus den Kannen (wozu relativ junge Blätter verwendet werden müssen) kann monatelang unveränderte Verdauungskraft zeigen. 1-proz. Natronlauge (1^h Behandlung), oder 5 Proz. Na₂CO₃ (3^h Behandlung) hob die Enzymwirkung auf. Am schnellsten verlief die Verdauung (binnen 1/2 Stunde) in den Versuchen von VINES bei Anwendung von 0,25 Proz. HCl auf 0,05 g Fibrin; 0,125 Proz. HCl wirkte bereits etwas schwächer, ebenso 0,5 Proz. HCl. Das Enzym ließ sich durch Alkohol ohne Verlust seiner Wirksamkeit ausfällen. Temperaturen um 100° zerstörten seine Wirksamkeit binnen wenigen Minuten. VINES hat festgestellt, daß unter den Verdauungsprodukten Deuteroalbumose, Pepton und Aminosäuren (Leucin) vorkommen; auch gibt das Verdauungsgemisch die Tryptophanreaktion. Die Wirkung scheint demnach, soweit sich bis jetzt beurteilen läßt, eine tryptische zu sein. Filtration durch BERKEFELDT-Filter gelang, wie bei Pepsin und Ptyalin, nicht ohne Beeinträchtigung der Wirksamkeit.

Sehr wichtige Ergänzungen haben die Laboratoriumsversuche bei Nepenthes durch die Untersuchung der Verdauungstätigkeit der Kannen am natürlichen Standorte der Pflanzen in Java durch CLAUTRIAU⁷⁾ erfahren. Der Kanneninhalte der wildwachsenden Pflanzen ist nach CLAUTRIAU farblos, schwach schleimig, und besitzt einen charakteristischen, an gewisse Honigarten erinnernden schwachen Geruch, welcher stärker wird, wenn Insekten in der Kanne gefangen worden sind; er reagiert bei ungereizten Kannen der Nepenthes melamphora stets neutral und ist geschmacklos. Reizt man die Kannen durch Schütteln oder Einbringen von Insekten (was auch bei noch geschlossenen Kannen gelingt), so nimmt der Kanneninhalte stark saure Lackmusreaktion an; CLAUTRIAU erreichte diesen Effekt auch durch Einführung kleiner Glaskapillaren oder anderer Fremdkörper in die noch geschlossenen Kannen. In die

1) R. DUBOIS, Compt. rend., Tome CXI, p. 315 (1890). — 2) N. TISCHUTKIN, Ber. bot. Ges., Bd. VII, p. 346 (1889); Bot. Centr., Bd. L, p. 304 (1892); Bd. LIII, p. 322 (1893). — 3) E. COUVREUR, Compt. rend., Tome CXXX, p. 848 (1900). — 4) GOEBEL, l. c., p. 186. — 5) S. H. VINES, Annals of Botany, Vol. XI, p. 563 (1897); Vol. XII, p. 545 (1898); Vol. XV, p. 563 (1901). — 6) A. VOELCKER, Journ. prakt. Chem., Bd. XLVIII, p. 245 (1849). — 7) G. CLAUTRIAU, Mémoire cour. et autr. Mém. publ. par l'Acad. roy. Belgique, 1900. La Digestion dans des urnes de Nepenthes.

Kannen geratene Insekten werden durch die Flüssigkeit sehr rasch und vollkommen benetzt und sinken daher schnell unter. Auch CLAUTRIAU konnte durch genaue Versuche, in welchen Eiweiß unter aseptischen Kautelen in noch nicht geöffnete Kannen eingeführt wurde, zeigen, daß normale Verdauung ohne Mitwirkung von Bakterien stattfindet. In den Kannen der wildwachsenden Pflanzen verschwindet eingeführte Eiweißlösung so rasch, daß CLAUTRIAU nur ganz zweifelhafte Peptonreaktion sah, und Leucin oder Tyrosin nicht nachweisen konnte. Der Chemismus der Proteolyse ist daher eigentlich noch ungeklärt. Auch ist es noch unbekannt, wie sich verschiedene Eiweißspaltungsprodukte (Aminosäuren) hinsichtlich der Resorbierbarkeit in den Kannen verhalten.

Die Eiweißverdauung in den Kannen von *Sarracenia* ist bis auf die neueste Zeit nicht vollkommen sicher festgestellt worden, und es lag nur eine Angabe diesbezüglich von ZIPPERER¹⁾ vor. Erst vor kurzem hat W. GIES²⁾ angegeben, daß ein Glycerinextrakt aus den Kannen in Gegenwart von kleinen Mengen Salzsäure oder Oxalsäure auf Fibrin eine mäßige Verdauungswirkung ausübt. In neutraler Lösung war das Extrakt ohne Wirksamkeit. Die saure Lösung des Glycerinextraktes war durch ein von GIES „Alkaverdin“ genanntes Pigment scharlachrot gefärbt; macht man die Lösung alkalisch, so schlägt der Farbenton in Grün um; neutrale verdünnte Lösungen sind fast farblos und werden erst auf Säurezusatz rosa gefärbt.

Die Vorgänge in den Kannen von *Cephalotus* sind noch unbekannt. Nach GOEBEL hat das Sekret der *Cephalotus*kannen eine ausgesprochene fäulnishemmende Wirkung. Bei *Pinguicula* wurde der Verdauungsvorgang durch CH. DARWIN ausführlich untersucht. Bekanntlich werden hier die Blätter durch Auflegen von Insekten oder Fleischstückchen angeregt, ihre Ränder gegen die Mitte zu einzurollen. Dabei wird das schleimige Sekret der Blattrüben, welches bei ungereizten Blättern neutrale Reaktion zeigt, deutlich sauer. Die Eiweißresorption geschieht nach DARWIN und GOEBEL bei Anwendung verschiedener Materialien recht energisch. GOEBEL hat auch die Ansicht von TISCHUTKIN³⁾, wonach Bakterien bei der Verdauung von Eiweißsubstanzen durch *Pinguiculablätter* beteiligt sind, widerlegt; es scheint das Sekret sogar antiseptische Eigenschaften zu besitzen. Nach GOEBEL ist die von *Pinguiculablättern* produzierte Enzymmenge nicht bedeutend.

Der Tierfang von *Utricularia* wurde von DARWIN und F. COHN untersucht. Die in den Blasen oft reichlich vorhandenen Tierchen (Crustaceen) (hemerkt sei die Mimikry der Blasen, welche in ihrer Form sehr an entomostroke Crustaceen erinnern) werden anscheinend nur festgehalten, bis sie spontan sterben, so daß die bei der Verwesung entstehenden Stoffe (eventuell auch die Entleerungen der lebenden Tiere) von den Blättern resorbiert werden. Von proteolytischen Enzymen ist hier bisher nichts bekannt. Die Tröpfchen, welche in den vierarmigen Haaren der Innenseite der Blasen schon von DARWIN beobachtet wurden, sind nach GOEBEL Fett, und entstammen vielleicht den Tierleichen. Nach SIMMS⁴⁾ soll sogar Fischbrut in den *Utriculariabläsen* gefangen werden können.

1) ZIPPERER, Dissert. Erlangen, 1885. — 2) W. S. GIES, Journ. New York Bot. Garden, Vol. IV, p. 38 (1903). — 3) TISCHUTKIN, Ber. bot. Ges., Bd. VII, p. 346 (1889). Auch MORREN, Bull. Acad. Roy. Belg. (2), Tome XXXIX, p. 870 (1875). — 4) G. E. SIMMS, Nature, Vol. XXX (1884). Eine gute Schilderung des Tierfanges von *Utricularia* gab M. BÜSGEN, Ber. bot. Ges., Bd. VI, p. LV (1888).

Von einer großen Reihe von Pflanzen ist Tierfang und Ausnützung der tierischen Stoffe mit mehr oder weniger gutem Grunde angenommen worden, ohne daß diese Fälle als zweifellos sichergestellt gelten können¹⁾. Auf diese Vorkommnisse kann hier nicht näher eingegangen werden: es sei nur hinsichtlich *Lathraea* hervorgehoben, daß die Untersuchungen von GOEBEL²⁾ und HABERLANDT³⁾ andere, besser begründete Ansichten über die Funktion der Höhlen und deren Drüsen (Hydathoden) in den Rhizomschuppen gegeben haben.

Erwähnt sei, daß auch Pilze als tierfangende Pflanzen angegeben worden sind. So berichtete ZOPF⁴⁾ über einen Nematoden fangenden Schimmelpilz, und nach MAC MILLAN⁵⁾ soll der nordamerikanische *Polyporus applanatus* zahlreiche kleine Insekten auf seiner Unterseite festhalten, ohne daß jedoch bisher genauere Beweise über die Ausnützung dieses Tierfanges geliefert worden wären.

Zweiundvierzigstes Kapitel: Der Eiweißstoffwechsel der Moose.

Über die stickstoffhaltigen Verbindungen der Laub- und Lebermoose, sowie über die Gewinnung des Stickstoffes bei den Moosen liegt nur sehr dürftiges Material vor, aus dem sich kaum ein richtiges Bild der tatsächlichen Verhältnisse konstruieren läßt.

TREFFNER⁶⁾ verdankt man eine größere Reihe von Analysen verschiedener Laubmoose, in denen auch das im Wasserextrakt vorhandene und in Natronlauge lösliche Eiweiß bestimmt wurde. Er fand bei

	lös. in H ₂ O	in NaOH lös.	in NaOH unlös. Eiweiß
<i>Polytrichum commune</i>	0,994 Proz. Eiweiß	0,181 Proz.	3,79 Proz.
<i>Sphagnum cuspidatum</i>	1,42 " "	0,55 " "	4,12 " "
<i>Hylocomium splendens</i>	2,19 " "	0,46 " "	4,39 " "
<i>Dicranum undulatum</i>	1,14 " "	0,78 " "	4,37 " "
<i>Orthotrichum anomalum</i>	2,98 " "	1,81 " "	3,54 " "
<i>Mnium affine</i>	3,18 " "	1,55 " "	4,12 " "
<i>Funaria hygrometrica</i>	2,26 " "	2,03 " "	3,42 " "
<i>Schistidium apocarpum</i>	1,47 " "	2,36 " "	5,3 " "
<i>Ceratodon purpureus</i>	4,5 " "	4,04 " "	4,41 " "
<i>Climacium dendroides</i>	0,71 " "	1,99 " "	4,39 " "

1) Vgl. z. B. BECCARI, *Malesia*, Bd. II, Heft 4, p. 213 (1886) für *Melastomaceen*blätter; GONZALEZ, *Journ. d. Microsc.*, Tome XIV, p. 109 (1890) für *Bignoniablüten*; A. KERNER u. WETTSTEIN, *Sitz.-Ber. Wien. Akad.*, 1886, für *Lathraea* und *Bartschia*; auch KERNER, *Pflanzenleben*, 1. Aufl., Bd. I, p. 126 (1887). — 2) GOEBEL, *Flora*, 1897, p. 444. — 3) HABERLANDT, *Jahrb. wiss. Bot.*, Bd. XXX, p. 511 (1897). Ferner SCHERFFEL, *Mitt. a. d. bot. Inst. Graz*, p. 187 (1889); HEINRICHER, *Ber. bot. Ges.*, Bd. XI, p. 7 (1893); Cohns *Beitr. z. Biol.*, Bd. VII, p. 315 (1895); JOST, *Bot. Ztg.*, 1888, p. 428. — 4) W. ZOPF, *Nov. Act. Leopold.*, Tom. LII, p. 321 (1888). — 5) C. MAC MILLAN, *Bot. Gazette*, Vol. XVII, p. 381 (1892). — 6) E. TREFFNER, *Dissert.* Dorpat, 1881, Tabelle reproduziert in *Just bot. Jahresber.*, 1881, Bd. I, p. 158.

Für einige Lebermoose hat LOHMANN¹⁾ folgende Zahlen geliefert:

	Fegatella conica	Marchantia polymorpha	Pellia epiphylla	Metzgeria furcata	Mastigobryum trilobatum
	Proz. der Trockensubstanz				
Gesamt-N	2,35	1,92	2,36	1,61	1,07
Eiweiß-N	2,08	1,55	1,39	1,39	1,00
unverdaulich. N	0,80	0,52	0,86	0,67	0,54

Über die chemischen Eigenschaften der vorhandenen Eiweißstoffe und ihrer Spaltungsprodukte ist nichts bekannt.

Die Stickstoffgewinnung der Moose ist ein noch gänzlich unarbeitetes Gebiet, obwohl es für Experimentaluntersuchungen an passenden Objekten, wie es z. B. die rasch wachsenden und leicht kultivierbaren Marchantiathallome und viele Protonemen sind, nicht mangelt.

Bemerkt sei, daß viele Lebermoose Mykorrhizabildungen zeigen, worüber KNY²⁾, JANSE³⁾, NEMEC⁴⁾, GOLENKIN⁵⁾ und andere Forscher Mitteilungen veröffentlicht haben. Doch ist es gänzlich unbekannt, welche Bedeutung diese Symbiose für die Ernährung der Moose haben kann.

Dreiundvierzigstes Kapitel: Der Eiweißstoffwechsel der Algen.

Die in den Algen vorkommenden Stickstoffverbindungen haben in den zahlreichen seit BRACONNOTS⁶⁾ Untersuchung von Nostoc angestellten Analysen von Algen noch sehr wenig Berücksichtigung erfahren, und es kann daher bezüglich Eiweißstoffen und Aminosäuren bei den verschiedenen Algen eine genauere Angabe derzeit überhaupt noch nicht gemacht werden. Nach den vorhandenen Stickstoffbestimmungen zu schließen, dürfte der Gehalt der Algen an Eiweißstoffen ein ziemlich hoher genannt werden können, wie er sonst plasmareichen an Skelettsubstanzen armen vegetativen Organen entspricht.

WARINGTON⁷⁾ gab als „N-haltige Substanz“ in Prozenten der Trockensubstanz an für:

Enteromorpha compressa	Capea elongata (Laminariac.)	Cystoseira	Ulopteryx pinnatifida	Laminaria saccharina
12,41	8,99	8,42	8,29	7,79

SESTINI, BOMBOLETTI und DEL TORRE⁸⁾ fanden an Rohprotein in der lufttrockenen Substanz von:

1) J. LOHMANN, Beihefte bot. Centr., Bd. XV, p. 215 (1903). — 2) KNY u. BÖTTGER, Verhandl. bot. Ver. in Brandenburg, 1879. — 3) JANSE, Annal. jard. bot. Buitenzorg., Tome XIV (1897). — 4) B. NEMEC, Ber. bot. Ges., Bd. XVII, p. 311 (1899); Beihefte Bot. Centr., Bd. XVI, p. 253 (1904). — 5) M. GOLENKIN, Flora, 1902, p. 209; A. J. GARJEANNE, Beihefte Bot. Centr., Bd. XV, p. 470 (1903); J. PEKLO, Bull. internat. Acad. Sci. Bohême, 1903. — 6) BRACONNOT, Ann. chim., Tome LXXXVII, p. 237 (1813). — 7) R. WARINGTON, Chem. News, Vol. XL, p. 195 1879). — 8) SESTINI, zit. bei WOLFF, Aschenanalysen, Bd. II, p. 108.

<i>Ulva latissima</i>	29,75	Proz. Wassergehalt	13,35	Proz. Protein
<i>Valonia Aegagropila</i>	7,62	"	5,36	"
<i>Gracilaria confervoides</i>	20,01	"	16,25	"
<i>Fucus vesiculosus</i>	27,11	"	8,21	"
<i>Vaucheria Pilus</i>	20,50	"	6,88	"

Nach LOEW und BOKORNY¹⁾ enthalten Spirogyren und andere Fadenalgen 28–32 Proz. Eiweiß in der Trockensubstanz.

Wünschenswert erscheinen insbesondere Untersuchungen über die chemische Natur und das Vorkommen der genuinen Eiweißstoffe, Nukleoproteide etc. bei verschiedenen Algenformen, nachdem hierüber Erfahrungen gänzlich fehlen.

Erwähnt sei, daß MARX²⁾ in künstlichen Oscillariakulturen unter bestimmten Bedingungen „klumpige“ Einlagerungen in den Zellen auftreten sah, welche er für Ablagerungen von Reserveeiweiß hielt. KOHL³⁾ spricht die Cyanophycinkörner als Eiweißkristalle an. Die Natur dieser Gebilde ist jedoch noch ebenso kontrovers, wie die Natur der sogen. Centralkörner im Centrankörper der Cyanophyceenzellen, welche letzteren A. MEYER⁴⁾ mit seinem Volutin identifizierte. Volutin gab übrigens MEYER von Bacillariaceen, Conjugaten, Chlorophyceen und Rhodophyceen an. Es ist mir zweifelhaft, ob es sich in allen Fällen um dieselbe nukleinartige Substanz handelt.

Das Hauptinteresse hat sich bisher jenen Fragen zugewendet, welche Quellen für die Stickstoffversorgung der Algen in der Natur dienen, und welche Stickstoffverbindungen von den Algen im Experimente resorbiert und verarbeitet werden können.

Auf die Frage, ob der freie atmosphärische Stickstoff von Algen assimiliert werden könne, wurde gelegentlich bereits eingegangen. Die älteren Angaben von SCHLOESING und LAURENT⁵⁾, von FRANK⁶⁾, ferner von KOCH und KOSSOWITSCH⁷⁾ über positive Befunde bei Chlorophyceen und Cyanophyceen, und Stickstofffixierung durch eine Reihe in die Gruppen der grünen und blauen Erdalgen zählender Formen, sind wohl wahrscheinlich auf eine Täuschung durch Azotobacter und andere N-fixierende Bakterienformen, welche in den Mischkulturen gleichzeitig vorhanden waren, zurückzuführen. Wenigstens hat später KOSSOWITSCH⁸⁾ sowie KRÜGER und SCHNEIDEWIND⁹⁾ an der Hand besserer Methoden positive Resultate nicht mehr erzielen können, und BOUILLHAC⁹⁾ äußert sich hinsichtlich Nostoc nur dahin, daß dieser in Symbiose mit Bakterien, aber nicht für sich allein Stickstoff aus der Luft aufzunehmen imstande sei. Negative Resultate bezüglich der Stickstofffixierung erhielt ferner MOLTSCH¹⁰⁾ bezüglich Microthamnion Kützingerianum Näg. BENECKES¹¹⁾ Erfahrungen über die durch Mangel an Stickstoffverbindungen im Substrate verursachten auffälligen Störungen, welche an verschiedenen Algen auf-

1) LOEW u. BOKORNY, Journ. prakt. Chem., 1887. — 2) F. A. MARX, Bot. Centr., Bd. LIII, p. 174 (1893). — 3) F. G. KOHL, Organisation u. Physiol. der Cyanophyceenzelle, Jena 1903. — 4) A. MEYER, Bot. Ztg., 1904 (I), Heft 7. — 5) SCHLOESING u. LAURENT, Ann. Inst. Pasteur, Tome VI, p. 832 (1892). — 6) A. B. FRANK, Ber. bot. Ges., Bd. VII, p. 34 (1889); Landw. Jahrb., 1888, Heft 2; Bot. Ztg., 1893, p. 146. — 7) A. KOCH u. KOSSOWITSCH, Bot. Ztg., 1893, Bd. II, p. 321. — 8) KOSSOWITSCH, Bot. Ztg., 1894, Bd. I, p. 97; W. KRÜGER u. SCHNEIDEWIND, Landw. Jahrb., Bd. XXIX, p. 771 (1900). — 9) R. BOUILLHAC, Compt. rend., Tome CXXV, p. 880 (1897); Tome CXXIII, p. 828 (1896). — 10) H. MOLTSCH, Sitz.-Ber. Wien. Akad., Bd. CIV (I), p. 793, Oktober 1895. — 11) W. BENECKE, Bot. Ztg., 1898, Bd. I, p. 89.

treten: „Etiement aus N-Hunger“ bei Siphonaceen, Cladophoren und Conjugaten, erbringen ebenfalls bemerkenswerte Stützpunkte für die Anschauung, daß hier N-Fixierung nicht stattfindet. Wenn auch die Möglichkeit einer N-Fixierung durch bestimmte Algen derzeit nicht absolut in Abrede gestellt werden kann, und die bezüglich der Cyanophyceen, z. B. immer wieder auftauchenden Angaben im Auge behalten werden müssen, so ist es doch geboten, die von BEIJERINCK¹⁾ gemachten Mitteilungen, wonach *Nostoc*, *Anabaena* Stickstoff fixieren, vorläufig noch nicht als sicher fundiert anzusehen, und vor allem überzeugende Beleganalysen in dieser Richtung abzuwarten.

Die Frage, inwieweit für die natürliche Ernährung der Algen Ammoniaksalze und Nitrate in Frage kommen, und wo der relative Vorteil für die verschiedenen Algen liegt, ist trotz mancher Studien in dieser Richtung noch keineswegs als aufgeklärt zu betrachten. Daß die Algen Nitrate mit dem Wasser aufnehmen und sich damit ernähren, stellte bereits BINEAU²⁾ fest. Später fanden LOEW und BOKORNY³⁾, daß Salpetersäure für Zygnemaceen besser als Stickstoffquelle geeignet ist, als Ammoniaksalze, bei anderen Algen ergab sich jedoch das umgekehrte Verhältnis. Auch soll nach LOEW Kalisalpeter weniger günstig wirken als Natronsalpeter. In den Versuchen von MOLISCH schien (für *Microthamnion*) Ammoniumphosphat ebenso wie Kalium- und Magnesiumnitrat eine gleich gute Wirkung entfaltet zu haben. BENECKE zweifelt die allgemeine Gültigkeit des von LOEW ausgesprochenen Unterschiedes zwischen den Conjugaten, welche Nitrate vorziehen, und niederen Algen, die am besten mit Ammoniaksalzen ernährt werden. BENECKE fand, daß *Spirogyra* etc. ganz gut bei Darreichung von Ammonsalzen gedeiht, wenn auch größere Ammoniaksalzmengen schädlich zu wirken schienen; man sieht übrigens an natürlichen Standorten *Spirogyren* in ammoniakreichem Milieu wachsen, wo es viel wahrscheinlicher ist, daß sie Ammoniaksalze direkt aufnehmen, als daß sie nur die von den Nitrifikationsmikroben produzierte Salpetersäure assimilieren. Auch *Cystococcus humicola*, verarbeitet nach CHARPENTIER⁴⁾ Untersuchungen sowohl Nitrate als Ammoniaksalze. Für eine Grünalge (*Chlorella pyrenoidosa*) hat jedoch H. CHICK⁵⁾ angegeben, daß sie entschieden Ammoniakverbindungen bevorzugt, entsprechend ihrem natürlichen Standorte in Wasser, welches reich ist an Abfallsstoffen. Für *Nostoc* zeigte schon LOEW⁶⁾, daß er sich in 0,1 Proz. KNO_3 reichlich vermehrt, aber den freien Luftstickstoff nicht assimilieren kann.

BEIJERINCK⁷⁾ hat in seinen schönen Untersuchungen über die Benutzung der Gelatineplattenmethode für die Isolierung von Algenrein-kulturen und selbständige Züchtung von Flechtengonidien zuerst darauf hingewiesen, daß die Gonidialalge von *Physcia parietina* (*Cystococcus humicola*) zu ihrem normalen Gedeihen Darreichung von „Pepton“ (d. h. Albumosen) verlangt, und wahrscheinlich durch ihre Pilzsymbiose an solche Ernährungsweise angepaßt ist. Die Alge wächst wohl auf

1) M. BEIJERINCK, Centr. Bakteriöl., Bd. VII, p. 562 (1901). — 2) BINEAU, Mém. Acad. scienc. Lyon, Tome III, p. 853. — 3) O. LOEW u. BOKORNY, Jour. prakt. Chem., Bd. XXX (1887). — 4) P. G. CHARPENTIER, Annal. Inst. Pasteur, Tome XVII, p. 321 (1903). — 5) HARIETTE CHICK, Proc. Roy. Soc. London, Vol. LXXI, p. 458 (1903). — 6) O. LOEW, Biolog. Centr., Bd. X, p. 377 (1890). Die Angaben von PRANTL (Hedwigia, Bd. XXVIII, p. 135 [1889]) sind wohl durch ungenaue Methoden veranlaßt gewesen. — 7) BEIJERINCK, Bot. Ztg., 1890, No. 45 ff.; Archiv. Néerland., Tome XXIV, p. 278 (1891); Centr. f. Bakt., Bd. XIII, p. 368 (1893).

0,2 Proz. Ammoniumnitrat, auch auf $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, bildet jedoch viel kleinere Zellen und vermehrt sich außerordentlich langsam. Diese eigenartige Anpassung an Ernährung mit organischen Stickstoffverbindungen bei Gonidien bildenden Algen wurde von ARTARI¹⁾ bestätigt. Vielleicht werden auch Aminosäuren für diese Organismen in Gegenwart von Zucker treffliche N-Versorgung darstellen, was dahin gerichtete Untersuchungen noch zu prüfen haben.

Scenedesmus acutus scheidet nach BELJERINCK auf Gelatinenährboden ein proteolytisches Enzym aus, welches die Gelatine verflüssigt. Bei Diatomeenreinkulturen (*Nitzschia*, *Navicula*) hat (O. RICHTER²⁾ die gleiche Erscheinung (außerdem auch Agarverflüssigung) beobachtet. Analoge Befunde werden wohl noch bei manchen anderen Algen sich ergeben. Mit der Zeit nimmt aber bei *Scenedesmus* diese Enzymproduktion nach BELJERINCKs Erfahrungen ab. Bezüglich der relativen Eignung der Stickstoffquellen für *Scenedesmus* divergieren die Anschauungen, indem KLEBS³⁾ die Behauptung von BELJERINCK, wonach „Pepton“ für diese Alge als einzig taugliche N-Quelle gelten soll, in Abrede stellt, weil er fand, daß *Scenedesmus* in üppigster Weise auf Nitratnährboden ohne organische Substanz wachsen kann. Vielleicht gibt es hier verschiedene biologische Rassen, sowie es für *Stichococcus bacillaris*, welchen ARTARI⁴⁾ gleichgütig auf Ammoniumnitrat wie Pepton wachsen sah, noch unbekannt ist, ob nicht die als Flechtengonidien auftretenden Formen dieser Alge als „Peptonorganismen“ im Sinne BELJERINCKs zu gelten haben. Nach BELJERINCK wächst auch *Chlorella vulgaris* auf einem die Albumosen und Aminosäuren des Malzextraktes enthaltenden Substrat bisweilen besser als auf anorganischem Nährboden, wenn sie auch nachweislich Ammoniaksalze, Nitrite und Nitrate zu assimilieren vermag.

Erwähnung verdienen schließlich noch eine Reihe von Erfahrungen, welche sich auf die Nährfähigkeit verschiedener Stickstoffverbindungen bei Algen beziehen. Die Stickstoffwasserstoffsäure N_3H erweist sich nach LOEW⁵⁾ allgemein schädlich in höheren Konzentrationen; geringere Konzentrationen (0,1 Proz. N_3Na) werden besser vertragen, in sehr großer Verdünnung kann sogar infolge der Ammoniakbildung aus N_3H ein gewisser Nähreffekt hervortreten. Hydroxylamin erwies sich für Algen wie sonst für Organismen in Versuchen von LUTZ⁶⁾ sehr schädlich. Amidosulfonsäure scheint indifferent zu sein und weder als Gift noch als Stickstoffquelle zu wirken [LOEW, MAENO⁷⁾]. Harnstoff und Guanidin konnten bei den durch LOEW und BOKORNY⁸⁾ geprüften Algen nicht ohne Schaden vertragen werden, während Urethan eine ungünstige Wirkung nicht entfaltete. Cyanursäure erwies sich schlechter als Urethan, und noch mehr das Rhodankali [BOKORNY⁹⁾] für *Spirogyra*. LUTZ¹⁰⁾ stellte ausgedehnte Versuche an über die Nährfähigkeit verschiedener Amine bei Algen, von denen die meisten vom Methylamin bis Allylamin, primäre, sekundäre und tertiäre Basen, ferner auch Tetra-

1) A. ARTARI, Bull. Soc. Nat. Moscou, 1899, p. 6. — 2) Osw. RICHTER, Ber. Bot. Ges., Bd. XXI, p. 493 (1903). — 3) G. KLEBS, Bedingung. d. Fortpflanz. b. einigen Algen u. Pilzen (1896), p. 183. — 4) A. ARTARI, Ber. bot. Ges., Bd. XIX, p. 8 (1901). — 5) O. LOEW, Bot. Centr., Bd. XLVIII, p. 250 (1891). — 6) L. LUTZ, Compt. rend., Congrès soc. savant., 1899. — 7) N. MAENO, Chem. Centr., 1897, Bd. I, p. 936; O. LOEW, Just bot. Jahresber., 1896, Bd. I, p. 13. — 8) O. LOEW u. BOKORNY, Journ. prakt. Chem., Bd. XXX (1887). — 9) BOKORNY, Chemik.-Ztg., 1896, p. 53. — 10) L. LUTZ, Annal. sc. natur. (7), Tome I (1899), p. 75.

ammoniumbasen sich als ausnützlich erwiesen. Auch das von Phanerogamen nicht assimilierbare Benzylamin, Allylamin, wie Pyridin konnte von Algen als Stickstoffquelle benützt werden (*Mesocarpus*, *Protococcus*, *Oscillaria*). Giftig waren Naphthylamin und Diphenylamin. Von Aminosäuren wurde Glykokoll durch BOKORNY¹⁾ als gute Stickstoffquelle erkannt. Pikrinsäure ist stark giftig für Algen [BOKORNY²⁾]. LOEW³⁾ fand Pyrrol giftiger als Pyridin und Chinolin weniger schädlich als Chinin, welches auch nach den Erfahrungen von SCHWARZ⁴⁾ unter den Pflanzenalkaloiden das giftigste zu sein scheint, und das Strychnin, Nikotin und Koffein an Schädlichkeit übertrifft.

Die stickstoffhaltigen Endprodukte des pflanzlichen Stoffwechsels.

Vierundvierzigstes Kapitel: Die Senföle.

Die Samen und die vegetativen Organe der Cruciferen, sowie ihres Verwandtschaftskreises (*Resedaceae*, *Capparidaceae*), ferner der *Tropaeolaceen* und anderer Gruppen enthalten eigentümliche glykosidische stickstoffhaltige Substanzen, welche durch Spaltung leicht schwefelhaltige oft heftig riechende Stoffe liefern, die man seit älterer Zeit als Senföle bezeichnet. Die Muttersubstanzen kann man als Senfölglykoside oder Glucosenenföle zusammenfassen. Die biologische Bedeutung der Senfölglykoside kann wohl kaum eine andere, als die von Schutzstoffen sein⁵⁾. Physiologisch stehen sie in naher Beziehung zu der Gruppe der Lauchöle, welche Sulfide ungesättigter Alkyle (Vinyl, Allyl) darstellen, während die schwefelhaltigen Spaltungsprodukte der Senfölglykoside als Ester einer hypothetischen Isothiocyansäure aufzufassen sind.

Thiocyansäure oder Rhodanwasserstoffsäure ist: $C \equiv N - SH$
 Isothiocyansäure: $NH = CS$

Der Esterpaarling kann bei den natürlichen Senfölen sowohl gesättigter als ungesättigter Natur sein. Die natürlichen Senföle pflegen flüchtige, die Schleimhäute stark reizende, in Wasser unlösliche Flüssigkeiten zu sein. Beim Erhitzen mit Salzsäure (oder mit Wasser unter Druck) gehen sie unter Wasseraufnahme in Alkylamine über, wie A. W. HORMANN entdeckte. So gibt

Allylsenfö: $CS:N \cdot C_3H_5 + 2H_2O = SH_2 + CO_2 + C_3H_5 \cdot NH_2$ (Allylamin).

Umgekehrt gelangt man auf diesem Wege von Alkylaminen zu Senfölen, und es hat möglicherweise dieser Vorgang eine Bedeutung bei der noch gänzlich unbekannten Entstehung der Senföle im Pflanzenorganismus, die vielleicht mit dem Eiweißstoffwechsel in Beziehung steht.

1) BOKORNY, Chemik.-Ztg., 1896, p. 53. — 2) BOKORNY, *ibid.*, p. 96. — 3) O. LOEW, Pflüg. Arch., Bd. XI, p. 447 (1888). — 4) G. SCHWARZ, Beihefte bot. Centr., 1897, p. 475. — 5) Vgl. NÄGELI, Theorie der Gärung (1879), p. 13; ERRERA, Compt. rend. Soc. Bot. Belg., Tome XXV (II), p. 91.

Die Pflanzen, welche Senfölglykoside führen, enthalten auch auf diese Glykoside wirksame Enzyme, welche gewöhnlich als Myrosin zusammengefaßt werden. Ob es sich stets um dasselbe Enzym handelt, ist ungewiß, von manchen Gesichtspunkten aus sogar unwahrscheinlich; doch fand SMITH¹⁾, daß die Enzyme aus verschiedenen Cruciferen auf die Glykoside beliebiger anderer Species wirksam waren, und auch sonst ähnliches Verhalten zeigten.

Mit der Lokalisation der Senfölglykoside im Gewebe, sowie der zugehörigen Enzyme, haben sich besonders eingehend Untersuchungen von GUIGNARD²⁾ beschäftigt. Diesem Autor zufolge ist der Sitz der Glykoside in den parenchymatischen Geweben zu suchen, wo sie diffus verteilt sind; besonders reichlich kommen sie aber in der Rinde vor.

Im Samen enthält der Embryo das Glykosid. Das Myrosin findet sich vollkommen abgetrennt in besonderen Zellen, welche HEINRICHER³⁾ wegen der starken MILLONschen Reaktion, die ihr Inhalt gibt, als „Eiweißschläuche“ beschrieben hatte, und die GUIGNARD⁴⁾ in ihrem Charakter als „Myrosinzellen“ richtig erkannte. Die Myrosinzellen sind über alle Gewebe der myrosinführenden Pflanzen verteilt, finden sich nach GUIGNARD selbst in Samenschalen. Zur leichteren Erkennung der myrosinführenden Zellen wurde die MILLONsche Reaktion, die stark gelbe Färbung mit Jod an den plasmolysierten Myrosinschläuchen, die Violettfärbung ihres Inhaltes mit Orcinsalzsäure angewendet⁵⁾. SPATZIER⁶⁾ fand, daß in den Myrosinzellen der Cruciferensamen bei der Untersuchung in Öl farblose Körnchen hervortreten, welche er als „Myrosinkörner“ beschrieb.

Wie bei den Cruciferen, scheint weiteren Untersuchungen GUIGNARD⁷⁾ zufolge das Myrosin auch bei den Capparidaceen, Resedaceen, Tropaeolaceen, und Limnanthaceen lokalisiert zu sein. Ein mit Myrosin übereinstimmendes Enzym ist nach GUIGNARD⁸⁾ auch in *Carica Papaya* vorhanden, und es ließ sich wahrscheinlich machen, daß auch diese Pflanze ein senfölabspaltendes Glykosid führt. Endlich hat GUIGNARD bei *Moringa* Myrosin nachgewiesen, wo nach JADIN⁹⁾ ebenfalls Enzymschläuche in den Geweben der verschiedenen Organe zerstreut vorkommen. Für die Violasamen hat SPATZIER das Vorkommen von Myrosin behauptet und auch das Vorhandensein eines (freilich noch problematischen) spaltbaren Glykosides als wahrscheinlich hingestellt. Nach den Mitteilungen von BOKORNY¹⁰⁾ sollen sogar verschiedene Leguminosensamen, Umbelliferenwurzeln, die Zwiebeln von *Allium cepa* und *sativum* myrosinartige Enzyme führen, wie aus dem auftretenden scharfen Geruche nach Senföl nach Einlegen der Schnitte in eine Lösung

1) W. J. SMITH, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XII, p. 427 (1888). — 2) L. GUIGNARD, Compt. rend., Tome CXI, p. 249, 920 (1890); Journ. de Bot., Tome IV, p. 385 (1890). — 3) E. HEINRICHER, Ber. bot. Ges., Bd. II, p. 463 (1884); Mitteil. bot. Inst. Graz (1888), p. 1. — 4) GUIGNARD, l. c. Vgl. auch die Angaben über Verbreitung und Lokalisation des Myrosin bei SOLEREDER, System. Anatom. d. Dikotyledonen (1899), p. 69. — 5) GUIGNARD, l. c. Vielleicht sind auch die von SOLLA angeführten Reaktionen bei Cruciferensamen auf Senföl zu beziehen: Bot. Centr., Bd. XX, p. 342 (1884). Nach MOLISCH, Histochemie d. pflanzl. Genußmittel (1891) sind dieselben aber zum Senfölnachweis unbrauchbar. — 6) W. SPATZIER, Jahrb. wiss. Bot., Bd. XXV, p. 39 (1893). Da die Angaben SPATZIERS von jenen GUIGNARDS in einigen Punkten differieren, scheinen die verwendeten Methoden doch nicht sicher genug zu sein. — 7) GUIGNARD, Compt. rend., Tome CXVII, p. 587, 751 (1893); Journ. de Bot., 1893, No. 19. — 8) GUIGNARD, Journ. de Bot., 1894, p. 67, 85. — 9) F. JADIN, Compt. rend., 1900. — 10) TH. BOKORNY, Chem.-Ztg., 1900, 12. September.

von Kaliummyronat geschlossen wurde. Ob in allen diesen Fällen außer dem Enzym, dessen Existenz übrigens noch durch weitere Versuche sicherzustellen ist, noch, wie BOKORNY annimmt, derzeit unbekannte Glykoside als Begleitstoffe vorkommen, möchte ich noch unentschieden lassen, da man doch nicht einfach aus der Existenz eines Enzyms in Geweben auf die Koexistenz spaltbarer Stoffe schließen darf; die Möglichkeit ist allerdings vorhanden. Bei den Cruciferen vermißte BOKORNY nur in *Hesperis matronalis* Myrosin, manchmal auch bei dieser Pflanze das Senfölglykosid. Ob die Myrosinmenge bei der Keimung zunimmt, ließ SMITH unentschieden. Das Glykosid wird nach SMITH bei der Keimung von *Raphanus* völlig gespalten, es findet jedoch bald wieder eine Neubildung des Stoffes in der jungen Pflanze statt. Für die Keimung von *Brassica* gibt SPATZIER an, daß bei weitem nicht die ganze Glykosidmenge hydrolysiert wird.

Aus dem Senfsamen wurde ein senfölabspaltendes Enzympräparat von BUSSY¹⁾ 1840 dargestellt, welcher dem Enzym auch die Benennung „Myrosin“ verlieh. Bessere Darstellungsmethoden, als die Gewinnung einer rohen Alkoholfällung scheinen auch in neuerer Zeit nicht angewendet worden zu sein. Meist wurde die Enzymwirkung am wässerigen Samenextrakt selbst studiert. α - und β -Methylglykosid vermag nach E. FISCHER²⁾ das Myrosin nicht zu spalten; genauere Angaben über die Wirkungssphäre des Myrosin stehen aber noch aus. Gegen Alkohol, auch gegen Eintrocknen soll Myrosin ziemlich empfindlich sein [BOKORNY³⁾]. GUIGNARD, sowie BOKORNY gaben zahlreiche Daten bezüglich der Abhängigkeit der Myrosinwirkung von der Temperatur, sowie über die Hemmung und Aufhebung der Wirksamkeit durch differente Enzymgifte. Die Wirkung wird bei 80 °C schnell herabgesetzt und ist bei 85 ° aufgehoben. Die als Enzymgifte bekannten Stoffe wirken auch auf das Myrosin energisch ein; nur gegen Formaldehyd soll, nach BOKORNY, die Resistenz des Myrosins etwas größer sein, indem 1 Proz. Formol in 24 Stunden das Enzym noch nicht vernichtet (erst eine 5-proz. Lösung bewirkt dies), und auch durch 5 Proz. Hydroxylaminchlorhydrat soll Myrosin noch nicht unwirksam werden.

Von den Senfölglykosiden im einzelnen ist am längsten bekannt das

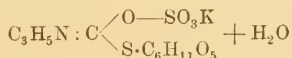
Sinigrin im schwarzen Senf (*Brassica nigra*). Dieselbe Substanz findet sich auch in verschiedenen anderen Brassicaarten [RITTHAUSEN⁴⁾, JÖRGENSEN⁵⁾] und nach GADAMER⁶⁾ ebenso in der Wurzel von *Armoracia rusticana*. Im schwarzen Senf beträgt nach GADAMER die Ausbeute des Glykosides 1,3 %. Schon den älteren Chemikern [FOURCROY, TINGRY⁷⁾] war der Schwefelgehalt des flüchtigen Spaltungsproduktes des Senfglykosides bekannt; später beschäftigten sich HENRY und GAROT⁸⁾, PELOUZE⁹⁾, DUMAS¹⁰⁾, LOEWIG¹¹⁾ und andere Forscher mit dem Senf,

1) BOUSSY, Journ. de Pharm., Tome XXVII, p. 39 (1840); Lieb. Ann., Bd. XXXIV, p. 223. — 2) E. FISCHER, Ber. chem. Ges., Bd. XXVII, p. 3483 (1894). — 3) BOKORNY, Chem.-Ztg., 1900, No. 77 u. 78. — 4) H. RITTHAUSEN, Journ. prakt. Chem., Bd. XXIV, p. 273 (1881). — 5) G. JÖRGENSEN, Landw. Versuchst., Bd. LI, p. 311 (1899). Auch B. SJOLLEMA, Rec. trav. Pays-Bas, Tome XX, p. 237 (1901). — 6) J. GADAMER, Arch. Pharm., Bd. CCXXXV, p. 577 (1897), sowie G. SANI, Ber. chem. Ges., Bd. XXV, Ref. 910 (1892); Chem. Centr., 1892, Bd. II, p. 530; HUBATKA, Lieb. Ann., Bd. XLVII, p. 153 (1843); WINCKLER, Berzelius' Jahresb., Bd. XXX, p. 397 (1851). — 7) FOURCROY, Crelles Annal., 1799, Bd. II, p. 38; TINGRY, ibid., 1790, Bd. II, p. 68 u. 136. — 8) HENRY u. GAROT, Berzelius' Jahresber., Bd. VI, p. 242 (1827); Bd. XII, p. 263 (1833). — 9) J. PELOUZE, Ann. chim. phys. (2), Tome XLIV, p. 214 (1830). — 10) J. DUMAS, u. PELOUZE, ibid. (2), Tome LIII, p. 181 (1833). — 11) C. LOEWIG u. S. WEIDMANN, Journ. prakt. Ch., Bd. XIX, p. 218 (1840); Pogg. Ann., Bd. XLIX, p. 340 (1840).

dessen scharf riechendes Prinzip für die Chemiker lange Zeit ein hart umstrittenes Objekt bildete. Erst 1840 gelang es BUSSY¹⁾ zu zeigen, daß das ätherische Senföl nur beim Zusammenbringen des Myrosin mit dem aus den Senfsamen dargestellten „myrsonsäuren Kali“ entsteht. Eine gute Vorschrift zur Darstellung des Senfglykosides gaben später WILL und KÖRNER²⁾, und stellten die richtige Formel für die Substanz auf. In letzter Zeit hat sich GADAMER³⁾ um die Kenntnis des „Sinigrins“, wie er das Glykosid der *Brassica nigra* zu nennen vorschlug, große Verdienste erworben. Die in Wasser sehr leicht lösliche Substanz bildet farblose Kristalle. Beim Kochen der Lösung mit verdünnter Säure werden abgespalten: Traubenzucker, H_2S , NH_3 , H_2SO_4 . Hefeenzym, Emulsin und Ptyalin spalten das Sinigrin nicht. Wie GADAMER gezeigt hat, ist in der Formel des Sinigrin $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{NS}_2\text{KO}_{10}$ noch 1 Molekül Wasser enthalten. Bei der Einwirkung des Myrosin zerfällt das Glykosid nach dem Schema



Da das Allylisothiocyanat von Wasser sehr leicht angegriffen wird, so entsteht nebenbei stets freier Schwefel, Cyanallyl oder Crotonylnitrit: $\text{CN} \cdot \text{C}_3\text{H}_5$ und Schwefelkohlenstoff. Das Vorkommen kleinerer Mengen von CS_2 im Senföl, welches HOFMANN⁴⁾ feststellte, ist auf diesen Prozeß zurückzuführen. Es beansprucht diese Spaltung auch physiologisches Interesse, da Schwefelkohlenstoff auch als pflanzliches Stoffwechselprodukt bekannt ist. WENT⁵⁾ konstatierte bei einem javanischen Hutpilze (*Schizophyllum lobatum*) namhafte Bildung von CS_2 , und es ist möglich, daß diese S_2C -Produktion auf einem dem besprochenen ähnlichen Wege zustande kommt. GADAMER hat es wahrscheinlich gemacht, daß das Sinigrin als Konstitutionsformel die nachstehende zu erhalten hat:



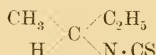
worin der Schwefel eine merkaptanartige Bindung besitzt, wenn man aus der leichten Bildung von Quecksilber- und Silberverbindungen des Sinigrins auf ein derartiges Verhältnis schließen darf.

Für die quantitative Bestimmung des Senföls sind eine Reihe von Methoden angegeben worden. Da bei der Viehfütterung mit Rapspreßkuchen der Gehalt an dem toxisch wirksamen Senföl nicht gleichgültig ist, sind mit der Senfölbestimmung praktische Interessen verbunden. Um die Ermittlung brauchbarer Methoden haben sich DIRKS⁶⁾, FÖRSTER⁷⁾, SMITH⁸⁾, SCHLICHT⁹⁾, GADAMER, GRÜTZNER¹⁰⁾, ROESER¹¹⁾, MANN¹²⁾ und andere

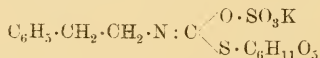
1) RIBOUQUET u. BUSSY, Compt. rend., Tome X, p. 4 (1840). — 2) WILL u. KÖRNER, Lieb. Ann., Bd. CXXV, p. 257. — 3) GADAMER, Ber. chem. Ges., Bd. XXX (II), p. 2332 (1897); Chem. Centr., 1896, Bd. II, p. 922; Arch. Pharm., Bd. CCXXXV, p. 44 (1897). — 4) A. W. HOFMANN, Ber. chem. Ges., Bd. XIII, p. 1733 (1880). Vgl. auch P. BIRKENWALD, Chem. Centr., 1891, Bd. I, p. 148. — 5) F. A. C. WENT, Ber. bot. Ges., Bd. XIV, p. 158 (1896). — 6) V. DIRKS, Landw. Versuchst., Bd. XXVIII, p. 179 (1882). — 7) O. FÖRSTER, Landw. Versuchst., Bd. XXXV, p. 209 (1888). — 8) S. Ann. 1, p. 233. — 9) A. SCHLICHT, Zeitschr. analyt. Chem., Bd. XXX, p. 661 (1892); Versuchst., Bd. XLI, p. 176; Chem. C., 1903, Bd. I, p. 854. — 10) L. GRÜTZNER, Arch. Pharm., Bd. CCXXXVII, p. 185 (1899). — 11) P. ROESER, Chem. Centr., 1902, Bd. I, p. 1254. — 12) C. MANN, Arch. Pharm., Bd. CCXL, p. 161 (1902). Vgl. auch KÖNIG, Untersuch. landw. wicht. Stoffe, 2. Aufl., p. 245 (1898); E. HASELHOFF, Zeitschr. Untersuch. Nahr.- u. Genußm., 1898, p. 235; G. JÖRGENSEN, Chem. Centr., 1898, Bd. II, p. 927; R. FIRBAS, Pharm. Post., Bd. XXXVII, p. 33 (1904).

Chemiker verdient gemacht. Hierbei bedient man sich entweder der Oxydation des durch vorherige Myrosineinwirkung aus dem Material abgespaltenen Senföles mittelst alkalischer Permanganatlösung, und bestimmt die gebildete Schwefelsäure; oder man leitet das Senföl in stark ammoniakalische Silberlösung, filtriert vom gebildeten Silbersulfid ab, und bestimmt den verbliebenen Überschuß an Silber. Bezüglich der näheren Details sei auf die betreffenden Originalarbeiten verwiesen. SMITH schloß auf den Gehalt an Senföl aus den Zahlen, die er für Ätherschwefelsäuren ermittelte. Dieser Autor fand, daß die Ätherschwefelsäuren der Rhabanuskeimlinge bei Dunkelpflanzen rascher abnehmen, als bei Lichtpflanzen; dies entspricht wohl dem rascheren Verbrauch bei gesteigertem Wachstum und der gehemmten Neubildung gepaarter Schwefelsäuren durch die Verdunklung.

Erwähnenswert ist der Befund von SJOLLEMA¹⁾, daß aus den Samen von *Brassica napus* Crotonylsenföl $\text{CSN} \cdot \text{C}_4\text{H}_7$ zu erhalten ist, das nächst höhere Homologe des Allylsenföls. Vielleicht ist hier auch noch das entsprechende, dem Sinigrin homologe Senfölglykosid nachzuweisen. Gleichfalls noch nicht näher bekannt ist das Senfölglykosid aus *Cochlearia officinalis*, dessen Existenz jedoch durch GADAMER²⁾ bereits sichergestellt wurde; es ist durch Myrosin spaltbar, und liefert wie schon 1869 durch A. W. HOFMANN³⁾ entdeckt wurde, Butylsenföl $\text{CSN} \cdot \text{C}_4\text{H}_9$ und zwar sekundäres Butylsenföl der Konstitution:



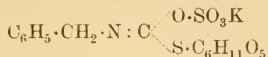
Das Senföl aus *Rhabanus* wurde mehrfach von SMITH, BERTRAM und WALBAUM⁴⁾ und GADAMER⁵⁾ untersucht und wird von dem *Brassica nigra*-Senföl für verschieden gehalten. Das Senfölglykosid aus *Nasturtium officinale* und *Barbarea praecox* hat GADAMER⁶⁾ näher studiert und als Glykonasturtiin bezeichnet. Während HOFMANN⁷⁾ das daraus zu erhaltende Senföl für das Nitril der Phenylpropionsäure erklärt hatte, führte GADAMER den Nachweis, daß es sich um ein echtes Senföl mit dem Paarling der Phenylpropionsäure handelt, und gab dem Glykonasturtiin die Konstitutionsformel:



Identisch sind nach GADAMER⁸⁾ ferner das Senföl aus *Tropaeolum majus* und das Senföl von *Lepidium sativum*; das von GADAMER angenommene Glykosid [dessen Existenz wieder von BEIJERINCK⁹⁾ in Abrede gestellt worden ist], ist noch nicht dargestellt. Es hätte den Namen Glukotropaeolin zu führen. HOFMANN¹⁰⁾ hatte das Tropaeolumsenföl für

1) B. SJOLLEMA, Chem. Centr., 1901, Bd. II, p. 299. — 2) GADAMER, Arch. Pharm., Bd. CCXXXVII, p. 92 (1899); Bd. CCXXXIX, p. 283 (1901). — 3) A. W. HOFMANN, Ber. chem. Ges., Bd. II, p. 102 (1869); Bd. VII, p. 508 (1874). — 4) J. BERTRAM u. H. WALBAUM, Journ. prakt. Chem., Bd. L, p. 555 (1894). — 5) GADAMER, Arch. Pharm., Bd. CCXXXVII, p. 507 (1899). — 6) GADAMER, Ber. chem. Ges., Bd. XXXII, p. 2335 (1899). — 7) HOFMANN, Ber. chem. Ges., Bd. VII, p. 520 (1874). — 8) GADAMER, Arch. Pharm., Bd. CCXXXVII, p. 111 (1899); Ber. chem. Ges., Bd. XXXII, p. 2335 (1899). — 9) BEIJERINCK, Centr. Bakt. (II), Bd. V, p. 429 (1899). Vgl. auch H. TER MEULEN, Rec. trav. chim. Pays-Bas, Tome XIX, p. 37 (1902). — 10) HOFMANN, Ber. chem. Ges., Bd. VII, p. 518 u. 1293 (1874). Früher über Tropaeolumsenföl BERNAYS, Buchn. Rept., Bd. XXXVIII, p. 387 (1845), dem der S-Gehalt schon bekannt war.

das Nitril der Phenylessigsäure oder α -Toluylsäure gehalten, während GADAMER die Natur auch dieser Substanz als echtes Senföl sicherstellte. Dem Glykotropaeolin würde als Konstitutionsbild die Formel



zukommen, wonach es das nächst niedrige Homologon des Glykonasturtiins darstellt. Das Senföl der Resedawurzel¹⁾ ist nach BERTRAM und WALBAUM²⁾ mit dem Phenyläthylsenföl identisch, und es dürfte demnach auch bei Reseda odorata die Existenz von Glykonasturtiin anzunehmen sein. Vielleicht ist auch in dem (im Geruche an Bernstein-säurenitril stark erinnernden) Kraute von Geranium Robertianum ein glykosidisches Senföl noch nachzuweisen.

Gänzlich abweichend und viel komplizierter aufgebaut ist das Senfölglykosid des weißen Senfes (*Sinapis alba*), welches als Sinalbin bezeichnet wurde. Daß bei der Spaltung des in den Samen von *Sinapis alba* präformierten Stoffes kein flüchtiges Senföl auftritt, betonte schon CASSEBAUM³⁾ (1850) und von den Spaltungsprodukten des Sinalbins war das Sinapin schon HENRY und GAROT⁴⁾ bekannt, und BABO und HIRSCHBAUM⁵⁾ berichteten über die Sinapinsäure und das später mit Cholin als identisch befundene „Sinkalin“. Das Glykosid selbst wurde erst 1879 durch WILL und LAUBENHEIMER⁶⁾ gewonnen; es kristallisiert aus dem heißbereiteten Alkoholextrakte der Samen in farblosen Nadeln aus und entspricht der empirischen Formel $\text{C}_{30}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_{16}$. Myrosin spaltet es glatt auf in Traubenzucker, Sinalbinsenföl und das Bisulfat der Base Sinapin:



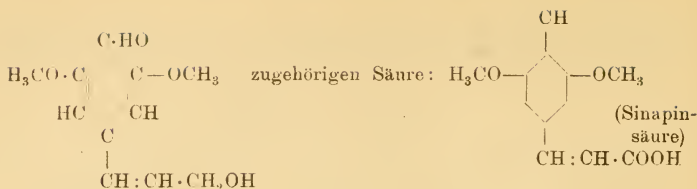
Die Konstitution des Radikals $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}$ im Sinalbinsenföl ist noch nicht sicher, doch hat die Meinung von SALKOWSKI⁷⁾, daß es sich um eine aromatische Gruppe, und zwar das Radikal: p-Oxybenzyl, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2$ — handle, viel für sich, und das Senföl wäre als p-Oxytoluylsenföl zu bezeichnen: $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{CH}_2 \cdot \text{N} : \text{CS}$.

Das zweite N-haltige Spaltungsprodukt des Sinalbins kommt als rhodanwasserstoffsäures Salz auch im Samen von *Brassica nigra* und *Turritis glabra* vor, als Glykosid findet sich aber das Sinapin, soviel bisher bekannt, nur im weißen Senf. Die freie Base ist sehr leicht hydrolysierbar und liefert dann Cholin und die stickstofffreie Sinapinsäure:



Die Meinung von REMSEN und COALE⁸⁾, daß die Sinapinsäure als Butylengallussäure aufzufassen sei, hat sich nicht bestätigt, sondern wie GADAMER⁹⁾ dargetan hat, ist der Paarling des Cholins im Sinapin identisch mit der dem Syngenin:

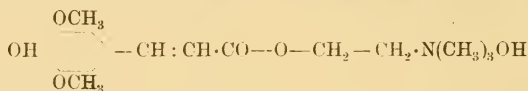
1) Über das Resedensenföl vgl. VOLLRATH, Arch. Pharm., Bd. CXLVIII, p. 156 (1871). — 2) S. Ann. 4, p. 236. — 3) CASSEBAUM, Arch. Pharm., Bd. LIV, p. 301 (1848). — 4) HENRY u. GAROT, Journ. de pharm. (2), Tome XLII, p. 1; Tome XX, p. 63 (1825). — 5) v. BABO u. M. HIRSCHBAUM, Lieb. Ann., Bd. LXXXIV, p. 10 (1852). — 6) WILL u. LAUBENHEIMER, Lieb. Ann., Bd. CXCVIII, p. 150; Ber. chem. Ges., Bd. XII, p. 2384 (1879). — 7) H. SALKOWSKI, Ber. chem. Ges., Bd. XXII, p. 2137 (1889). — 8) J. REMSEN u. R. D. COALE, Ber. chem. Ges., Bd. XVII, Ref. p. 230 (1884). — 9) GADAMER, Arch. Pharm., Bd. CCXXXV, p. 81 (1897); Ber. chem. Ges., Bd. XXX, p. 2330 (1897).



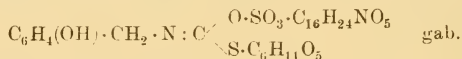
In der Tat ist es GRAEBE und MARTZ¹⁾ gelungen, vom Pyrogallol-Dimethyläther ausgehend, über den Syringaaldehyd die Sinapinsäure synthetisch darzustellen:



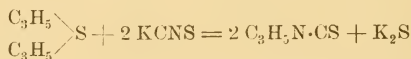
Das Sinapin oder der Sinapinsäure-Cholinester wäre demnach:



dessen Bisulfat mit p-Oxytoluylsenföf und Traubenzucker im Sinalbin vereinigt gedacht werden muß, wofür GADAMER das Konstitutionsbild:



In physiologischer Beziehung stehen unstreitig den Senfölen sehr nahe die schwefelhaltigen Lauchöle, welche als Alkylsulfide zu gelten haben. WERTHEIM²⁾ wies bereits 1844 nach, daß junge Pflanzen von *Alliaria officinalis* in allen Teilen nur Senföf (Sinigrin) führen, und daß späterhin immer mehr der Geruch nach Knoblauchöf hervortritt. Ebenso konstatierte PLESS³⁾ in *Alliaria*, sowie in *Thlaspi arvense* Knoblauchöf neben Allylsenföf. In *Thlaspi alliaceum* dürften ähnliche Verhältnisse wie bei *Alliaria* noch aufzufinden sein. WERTHEIM, ferner GERHARDT⁴⁾ und LAURENT⁵⁾ machten auch mit der Tatsache bekannt, daß Senföf mit Schwefelkalium im Rohr erhitzt Allylsulfid, den Hauptbestandteil des Knoblauchöles liefert. Umgekehrt ist es möglich, durch Behandlung von Allylsulfid mit Rhodankalium zum Allylsenföf zu gelangen:



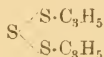
An derartige Vorgänge kann man auch bezüglich des Zusammenhanges von Allylsulfid und Allylsenföf im pflanzlichen Stoffwechsel denken, zumal das Vorkommen von Rhodanwasserstoffsäure in Cruciferensamen bekannt ist.

1) C. GRAEBE u. E. MARTZ, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVI, p. 1031 (1903). — 2) Th. WERTHEIM, Lieb. Ann., Bd. LI, p. 289 (1844); Bd. LV, p. 297 (1845). — 3) F. PLESS, Lieb. Ann., Bd. LVIII, p. 36 (1846). — 4) Ch. GERHARDT, Journ. prakt. Chem., Bd. XXXV, p. 487 (1845). — 5) A. LAURENT, Compt. rend., Tome XXX, p. 126 (1850).

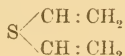
Nach SEMMLER¹⁾ ist im Knoblauchöl 60 Proz. Allylsulfid $\begin{matrix} \text{C}_3\text{H}_5 \\ \text{C}_3\text{H}_5 \end{matrix} \rangle \text{S}$ enthalten und außerdem 6 Proz. Allylpropyldisulfid



Die letztgenannte Verbindung scheint nach SEMMLER der Hauptbestandteil des Öles aus *Allium Cepa* zu sein. Im Knoblauchöl wurde übrigens auch ein Diallyldisulfid und ferner ein Trisulfid



von charakteristischem Knoblauchgeruche beobachtet. Die Fraktionen des Zwiebelöls geben mit alkoholischen Lösungen von HgCl_2 , PtCl_4 , AuCl_4 weiße, resp. gelbe Niederschläge. Das Öl von *Allium ursinum* besteht nach SEMMLER²⁾ aus Vinylsulfid



und Vinylpolysulfiden. Die schwefelhaltige Verbindung in der *Asa foetida* hat nach SEMMLER³⁾ die Formel $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{S}_2$, wäre also ein Disulfid. Außerdem wurde die Verbindung $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{S}_2$ und geringe Mengen der Disulfide $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{S}_2$ und $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{S}_2$ konstatiert, aber kein Allylsulfid.

Es wird eine dankbare, an der Hand der heutigen Kenntnisse von der Cysteingruppe im Eiweißmolekül vielleicht bereits mit Erfolg anzugehende Aufgabe sein, den Zusammenhang der Senföle mit dem Kern der Thio- α -Aminopropionsäure näher zu bestimmen.

Nach den Feststellungen von VOIGT⁴⁾ ist der Sitz der Lauchöle in der Epidermis, in den Leitbündelscheiden, aber nicht in den Milchsaftschläuchen der Alliumarten zu suchen.

Gänzlich unbekannt ist die chemische Natur des von HARTWICH⁵⁾ in der Rinde von *Scorodophloeus Zenkeri* (Leguminose) aufgefundenen schwefelhaltigen N-freien flüchtigen Stoffes.

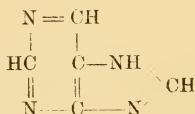
Fünfundvierzigstes Kapitel: Purinbasen.

In ähnlicher Weise, wie im Tierreiche Purin- oder Xanthinbasen als wichtige Aufbau- und Spaltungsstoffe der Nukleine, aber andererseits auch als Abfallsprodukte des Stoffwechsels auftreten, unter welchen

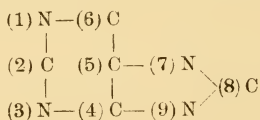
1) F. W. SEMMLER, Arch. Pharm., Bd. CCXXXI, p. 434 (1892). — 2) SEMMLER, Lieb. Ann., Bd. CCXLI, p. 90 (1887). — 3) SEMMLER, Ber. chem. Ges., Bd. XXIII, p. 3530 (1890); Bd. XXIV, p. 78 (1891); Arch. Pharm., Bd. CCXXIX, p. 1 (1891). — 4) A. VOIGT, Jahrb. d. Hamburg. wiss. Anstalt, Bd. VI (1889), Sep. — 5) C. HARTWICH, Chem. Centr., 1902, Bd. II, p. 146.

letzteren die Harnsäure weit verbreitet im Tierreiche auftritt und in manchen Tierklassen als Haupt-Endprodukt des Stickstoff-Kreislaufes im Organismus anzusehen ist, treffen wir ebenso im Pflanzenreiche die Xanthinderivate nicht nur als Zellkernbestandteile an, sondern öfters auch als Endprodukte des Stickstoff-Stoffwechsels in den verschiedensten Organen. Die Zahl der aus dem Pflanzenreiche in dieser biologischen Rolle vorkommenden Basen ist eine sehr bedeutende; die wichtigsten sind die methylierten Xanthine: Monomethylxanthin, Theobromin, Theophyllin und Koffein, wahrscheinlich ist auch Adenin und Hypoxanthin hier zu nennen, von denen das letztere übrigens in kleiner Menge einen normalen Harnbestandteil bei Mensch und Hund darstellt¹⁾; eine Reihe von Stoffen, wie Vernin, Vicin, Convicin und andere, sind noch zu wenig erforscht, und man dürfte noch nicht alle Substanzen dieser Gruppe, welche im Pflanzenorganismus gebildet werden können, zurzeit kennen gelernt haben.

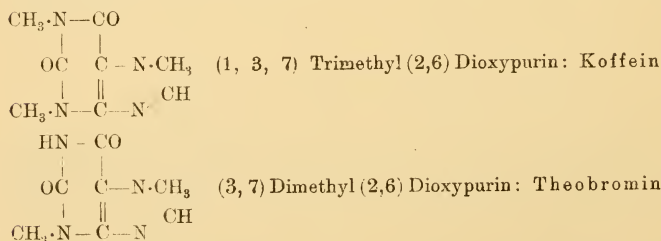
Wie E. FISCHER²⁾ in einer Reihe bewunderungswürdiger Arbeiten dargelegt hat, lassen sich alle mit der Harnsäure und ihren Verwandten in Beziehung stehenden Basen als Derivate des „Purins“, einer anfangs hypothetischen, später wirklich dargestellten Base, auffassen. In dem Purin:



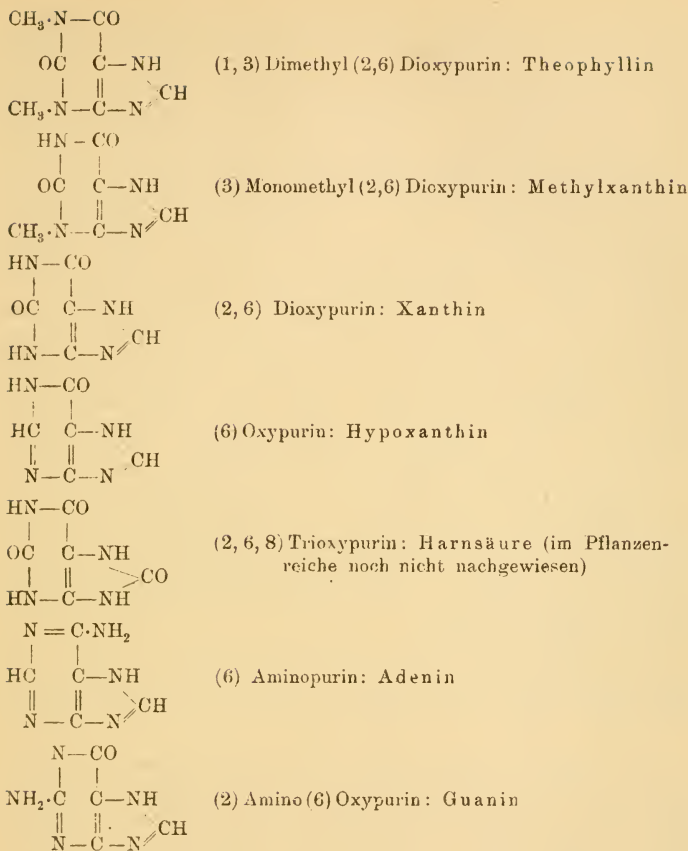
welches zwei Harnstoffreste an eine ungesättigte dreigliedrige Kohlenstoffkette geknüpft enthält, nimmt FISCHER folgenden „Kohlenstoffkern“, den „Purinkern“ an, in welchem die Kohlenstoffatome nachstehende Nummerfolge erhielten:



Die rationelle Benennung der abgeleiteten Basen lautet, unter Beifügung deren Formelbilder, dann wie folgt:



1) SALOMON, Zeitschr. phys. Chem., Bd. XI, p. 410 (1887). — 2) E. FISCHER, Zusammenfassung der Hauptresultate in Ber. chem. Ges., Bd. XXXII, p. 436 (1899) und Synthesen i. d. Purin u. Zuckergruppe, 1903.



Die Purinbasen finden sich vor allem in Pflanzenorganen, welche reichlich Eiweiß bilden oder verbrauchen: im Samennährgewebe, in jungen Blättern, in Sproßspitzen, und es werden durch diese Lokalisation Beziehungen zum Eiweißstoffwechsel gewiß nahegelegt. Ob wir das Recht haben, an den Nukleinstoffwechsel speziell zu denken, wenn wir die Bildung der Purinbasen physiologisch verständlich machen wollen, sei noch dahingestellt, wenngleich auch die analoge bezüglich der Entstehung der Harnsäure im Tierorganismus als „Kernzerfallsprodukt“ geäußerte Ansicht in neuester Zeit an Wahrscheinlichkeit gewonnen hat. Die bezüglich der physiologischen Bedeutung pflanzlicher Purinbasen experimentell aufgefundenen Tatsachen und die Deutungen derselben mögen bei Behandlung der einzelnen Basen selbst ihre Besprechung finden.

Das Koffein oder (1, 3, 7) Trimethylxanthin, der wirksame Stoff zahlreicher narkotischer Genußmittel aus dem Pflanzenreiche, hat eine größere Verbreitung bei Pflanzen aus verschiedenen Phanerogamen-

gruppen. Nachdem sich bereits SÉGUIN¹⁾ und BRUGNATELLI²⁾ bemüht hatten, das wirksame Prinzip des Coffeasamens ausfindig zu machen, gelang es 1820 zuerst RUNGE³⁾ die „Kaffeebase“ darzustellen. Im Teeblatt wies OUDRY⁴⁾ das „Thein“ als wirksamen Stoff 1827 nach, welcher 1838 durch MULDER⁵⁾ als identisch mit Koffein erkannt wurde, nachdem bereits BERZELIUS die einschlägige Vermutung geäußert hatte. In den Früchten der Paullinia sorbilis wies MARTIUS⁶⁾ das Guararin nach, dessen Identität mit Koffein BERTHEMOT und DECHATELUS⁷⁾ erkannten. STENHOUSE⁸⁾ fand das Koffein in den grünen Teilen von *Ilex paraguayensis* St. Hil., später⁹⁾ auch in den Coffeablättern. 1865 entdeckte ATTFIELD¹⁰⁾ reichlichen Koffeingehalt in den Samen von *Cola acuminata*. Neben Theobromin ist eine kleinere Menge Koffein in den alkaloidhaltigen Teilen von *Theobroma Cacao* stets enthalten [SCHMIDT¹¹⁾, DEKKER¹²⁾]. Von anderen Vorkommnissen ist noch zu erwähnen das Koffein in den Blättern von *Ilex Cassine* (caroliniana) [VENABLE¹³⁾], während bei *Ilex Aquifolium*, *opaca* und anderen Arten noch kein Koffein gefunden wurde¹⁴⁾; ferner in den Samen von *Sterculia plataniifolia* L. (SHIMOYAMA) und angeblich auch in der brasilianischen *Neea theifera* Oerst. (Nyctaginaceae). In den als Roborans gebräuchlichen Blättern von *Catha edulis* ist nach PAUL¹⁵⁾ Koffein nicht enthalten, und ebenso untersuchten HECKEL und SCHLAGDENHAUFFEN¹⁶⁾ die Blätter der Rubiacee *Psathura angustifolia*, in denen KOBERT einen koffeinartigen Bestandteil vermutet hatte, auf Xanthinbasen ohne Erfolg. Sehr bemerkenswert ist das von BERTRAND¹⁷⁾ sichergestellte Fehlen von Koffein in den Samen von *Coffea humblotiana*, welches zeigt, daß die Verhältnisse des Koffeins im Stoffwechsel ganz nahestehender Arten sehr verschieden liegen können. *Thea japonica* ist, wie STENHOUSE¹⁸⁾ schon nachwies, ebenfalls koffeinfrei.

Das Koffein, sowie das nahestehende Theobromin scheint, wie KNEBEL¹⁹⁾, HILGER²⁰⁾ und LAZARUS²¹⁾ zuerst hervorhoben, nicht als freie Xanthinbase in den Samennährgeweben von *Cola* und *Theobroma* vorzukommen, sondern der native Stoff dürfte ein leicht spaltbares

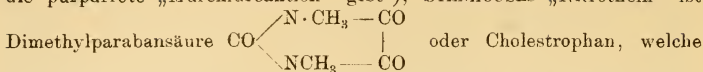
1) A. SÉGUIN, Ann. chim., Tome XCII, p. 1 (1814). — 2) L. BRUGNATELLI, Ann. chim., Tome XCV, p. 299 (1815). — 3) RUNGE, Phytochem. Entdeckungen (1820), p. 144; Schweigg. Journ., Bd. XXXI, p. 308; PELLETIER, Journ. pharm. (2), Bd. XII, p. 229; C. H. PFAFF, Schweigg. Journ., Bd. LXI, p. 487 (1831). Zusammensetzung des Koffeins: PFAFF, KIEL u. LIEBIG, Ann. chim. phys. (2), Tome XLIX, p. 303 (1832). — 4) OUDRY, Mag. Pharm., Bd. XIX, p. 49; GÜNTHER, Journ. prakt. Chem., Bd. X, p. 273 (1837). — 5) G. J. MULDER, Pogg. Ann., Bd. XLIII, p. 161 (1838); Journ. prakt. Chem., Bd. XV, p. 280 (1838); JOBST, Lieb. Ann., Bd. XXV, p. 63. — 6) MARTIUS, Lieb. Ann., Bd. XXXVI, p. 93. — 7) BERTHEMOT u. DECHATELUS, Journ. pharm., Bd. XXVI, p. 514; Berzelius Jahresber., Bd. XXI, p. 322 (1842). — 8) STENHOUSE, Lieb. Ann., Bd. XLIV, p. 366; Bd. XLVI, p. 227 (1843). — 9) STENHOUSE, Lieb. Ann., Bd. LXXXIX, p. 214 (1854). — 10) J. ATTFIELD, Pharm. Journ. Tr. (2), Tome VI, p. 457 (1865). — 11) E. SCHMIDT, Lieb. Ann., Bd. CCXVII, p. 306; Ber. chem. Ges., Bd. XVI, p. 1383 (1883); Arch. Pharm., Bd. CCXXI, p. 675 (1883). — 12) J. DEKKER, Rec. trav. chim. Pays-Bas, Tome XXII, p. 142 (1903). — 13) VENABLE, Just bot. Jahresber., 1888, Bd. I, p. 56; HALE, U. S. Agric. Departm., 1893; Just Jahresber., 1893, Bd. II, p. 460. — 14) E. SCHMIDT, Zeitschr. f. Naturwiss. (4), Bd. II, p. 478 (1893); VENABLE, l. c. — 15) B. H. PAUL, Pharm. Journ. Tr., Tome XVII, p. 1009 (1887). — 16) HECKEL u. SCHLAGDENHAUFFEN, Apothek.-Ztg., Bd. XV, p. 319 (1900). — 17) G. BERTRAND, Compt. rend., Tome CXXXII, p. 161 (1901). — 18) J. STENHOUSE, Lieb. Ann., Bd. XLV, p. 366 (1843). — 19) KNEBEL, Chem. Centr., 1891, Bd. I, p. 602. — 20) HILGER, Pharm. Ztg., Bd. XXXVIII, p. 511 (1893); Apoth.-Ztg., Bd. VII, p. 469. — 21) W. LAZARUS, Dissert. Erlangen, 1893; Bot. Centr., Bd. LVI, p. 296.

Glykosid sein, welches in Koffein (resp. Theobromin), Traubenzucker und eine gerbstoffartige Substanz („Kolarot“, „Kakaorot“) zerfällt. Da die Kakaosamen für den Handel einem Fermentationsprozesse unterworfen werden¹⁾, und die Kolasamen ebenfalls in dem Zustande, in welchem das Handelsprodukt vorliegt, gewiß nicht mehr die natürliche Zusammensetzung zeigen, ist es nicht zu verwundern, daß die erwähnten Angaben mehrfach nicht bestätigt wurden [KNOX und PRESCOTT²⁾]. SCHWEITZER³⁾ hat frische Kolanüsse und frische Kakaosamen untersucht und berichtet, daß es ihm gelungen sei, aus beiden Materialien ein Koffein abspaltendes Glykosid (Kolanin, Kakaonin), sowie ein auf diese Substanzen wirksames Enzym darzustellen. Das Kolanin soll bei der Säurehydrolyse 3 Äqu. Glukose und 1 Äqu. Koffein-Theobromin (20 Proz. Theobromin, 80 Proz. Koffein) liefern, und außerdem unlösliches K arot. Vielleicht hat das Kolanin die Gesamtformel $C_{40}H_{56}N_4O_{21}$ und zerfällt unter Aufnahme von $4H_2O$ in 1 Äqu. Kolarot $C_{14}H_{13}(OH)_5$, 3 Äqu. Zucker und 1 Äqu. Xanthinbase. Nach BERNEGAU⁴⁾ ist das Kolarot den Phloroglucinen zuzurechnen. Über die Enzyme des Kolasamens haben noch CARLES⁵⁾ und KILMER⁶⁾ berichtet. Doch bedarf die angebliche Koffeinverbindung und das auf dieselbe einwirkende Enzym einer erneuten Untersuchung an möglichst frischem Material in den Tropen, ehe die Existenz des „Kolanin“ als feststehend angesehen werden kann.

Wie schon STENHOUSE und HEYNSIUS⁷⁾ gezeigt haben, läßt sich das Koffein selbst aus dem getrockneten Material durch Sublimation unzersetzt gewinnen, und man kann diese Probe, wie in neuester Zeit KLEY⁸⁾ und NESTLER⁹⁾ dargelegt haben, mit Vorteil zum Nachweise des Koffeins auch bei kleinen Stückchen oder Schnitten von Untersuchungsmaterial anwenden, welche man zwischen zwei Uherschalen erhitzt. MOLISCH¹⁰⁾ benutzte zum mikrochemischen Nachweise des Koffeins Einlegen der Schnitte in 3 Proz. $AuCl_3$; beim Eindunsten der Flüssigkeit schießen am Rande des Tropfens federartige Kristalle des salzsauren Koffein-Gold-Doppelsalzes an. Zweckmäßig wird man beide Proben kombinieren können. Die Sublimationstemperatur des Koffeins ist etwa 180° . Heißes Wasser löst 45,5 Teile Koffein, siedendes Chloroform 19 Teile¹¹⁾; dies sind die besten Lösungsmittel. Wässrige Koffeinslösungen reagieren neutral, doch gehört das Koffein, wie die anderen Xanthinbasen, zu den amphoteren Elektrolyten, und hat den Charakter einer schwachen schwerlöslichen Säure¹²⁾. Nur die Doppelverbindungen mit starken Säuren sind beständig; gut kristallisierend sind ferner die Verbindungen mit Gold-, Platin-, und Quecksilberchlorid. Schon STENHOUSE entdeckte, daß das Koffein wie die Harnsäure, mit HNO_3 eingedampft und mit NH_3 befeuchtet,

1) Vgl. hierüber AX. PREYER, Centr. Bakt. (II), Bd. VIII, p. 715 (1902). — 2) J. W. T. KNOX u. A. B. PRESCOTT, Journ. Amer. chem. soc., Vol. XIX, p. 63 (1896); Vol. XX, p. 34 (1897). Ferner G. FRANÇOIS, Journ. pharm., 1897. — 3) C. SCHWEITZER, Pharm. Ztg., Bd. XLIII, p. 380 (1898). — 4) L. BERNEGAU, Chem.-Ztg., 1901, p. 861; Ber. pharm. Ges., Bd. VIII, p. 403 (1898). — 5) P. CARLES, Apoth.-Ztg., Bd. XV, p. 690 (1900). — 6) FR. B. KILMER, Just bot. Jahresber., 1894, Bd. II, p. 404. — 7) H. HEYNSIUS, Journ. prakt. Chem., Bd. XLIX, p. 317 (1850). — 8) P. KLEY, ref. Bot. Centr., Bd. LXXXIX, p. 152 (1902); Rec. trav. chim. Pays-Bas (2), Tome V, p. 344 (1901). Vgl. auch BEHRENS, Mikrochem. Analyse (1897), Bd. IV, p. 15. — 9) A. NESTLER, Zeitschr. Untersuch. Nahr.- u. Genußm., Bd. IV, p. 289 (1901); Bd. V, p. 245 (1902); Bd. VI, Heft 9 (1903); Ber. bot. Ges., Bd. XIX, p. 350 (1901). — 10) MOLISCH, Histochemie der pflanzl. Genußmittel, Jena 1891. — 11) A. COMAILLE, Ber. chem. Ges., Bd. VIII, p. 1590 (1875). — 12) Vgl. über diese Verhältnisse TH. PAUL, Arch. Pharm., Bd. CCXXXIX, p. 49 u. 81 (1901).

die purpurrote „Murexidreaktion“ gibt¹⁾; STENHOUSES „Nitrothein“ ist



bei Oxydation von Koffein mit Salpetersäure entsteht. Theobromin gibt, wie MALY und HINTEREGGER²⁾ fanden, ganz analog Monomethylparabansäure. E. FISCHER³⁾ zeigte, daß das Koffein bei Behandlung mit Chlor in Analogie mit der Harnsäure, die Alloxan und Harnstoff liefert, Dimethylalloxan und Monomethylharnstoff entstehen läßt. Schließlich gelang es FISCHER⁴⁾, durch Erhitzen der Xanthin-Bleiverbindung mit Methyljodid das Xanthin zu methylieren und zu zeigen, daß das Trimethylxanthin, welches man so erhält, mit Koffein identisch ist. In einer Reihe weiterer interessanter Synthesen gelang es FISCHER⁵⁾, die schon erwähnte Konstitution des Koffeins, die auf spekulativem Wege schon 1875 von MEDICUS⁶⁾ erschlossen worden war, experimentell zu beweisen.

Von den außerordentlich zahlreichen Methoden, welche zur quantitativen Bestimmung des Koffein in Drogen angegeben worden sind⁷⁾ und welche sich meist der Extraktion der Base mittelst Chloroform bedienen, sind nach den letzten Untersuchungen von GADAMER⁸⁾ und KATZ⁹⁾ die von KELLER¹⁰⁾ und BEITTER¹¹⁾ angegebenen Verfahren die besten. Nach der von KATZ vorgeschlagenen Modifikation des BEITTERschen Verfahrens schüttelt man 10 g Drogenpulver 30 Minuten lang mit 200 g Chloroform und 5 g NH_3 , filtriert die Lösung durch ein SANDERSches Cigarettenfilter, dunstet 150 g des erhaltenen Filtrates ab, löst den Rückstand in Äther (5 ccm), fügt 20 ccm 0,5-proz. HCl hinzu und kocht den Äther auf dem Wasserbade ab und filtriert die wässrige Lösung nach dem Erkalten. Kölbchen und Filter wäscht man mit 0,5 Proz. HCl nach und zieht die vereinigten Lösungen 2 Stunden lang im Extraktionsapparat mit Chloroform aus. Die Chloroformlösung wird abgedunstet und der Rückstand als Koffein gewogen. Für Paraguaythee, wo die anderen

- 1) Zur Konstitution des Murexid vgl. M. SLIMMER u. J. STIEGLITZ, Amer. Chem. Journ., Vol. XXXI, p. 661 (1904); O. PILOTY, Lieb. Ann., Bd. CCCXXXIII, p. 22 (1904); R. MÖHLAU, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVII, p. 2686 (1904). — 2) R. MALY u. F. HINTEREGGER, Monatsh. Chem., Bd. III, p. 85; Bd. I, p. 138; Bd. II, p. 87, 126; Ber. chem. Ges., Bd. XIV, p. 723, 893 (1881). — 3) E. FISCHER, Ber. chem. Ges., Bd. XIV, p. 637, 1905 (1881); Bd. XV, p. 29 (1882); Lieb. Ann., Bd. CCXV, p. 253 (1882). — 4) FISCHER, Ber. chem. Ges., Bd. XV, p. 453 (1882). — 5) FISCHER u. L. ACH, Ber. chem. Ges., Bd. XXVIII, p. 3135 (1895); Bd. XXX, p. 549, 564, 3010; Bd. XXXI, p. 1980; Bd. XXXII, p. 469. Weitere Synthesen: W. TRAUBE, Ber. chem. Ges., Bd. XXXIII, p. 3035 (1900). — 6) MEDICUS, Lieb. Ann., Bd. CLXXV, p. 243 (1875). — 7) Literatur: A. COMAILLE, Ber. chem. Ges., Bd. VIII, p. 1590 (1875); CAZENEUVE u. CAILLOL, ref. Ber. chem. Ges., Bd. X, p. 494 (1877); MARKOWNIKOFF, ibid., Bd. IX, p. 1312 (1876); LEGRIFF u. PETIT, Bull. soc. chim., Tome XXVII, p. 290 (1877); PATROUILLARD, Chim. Centr., 1880, p. 427; SHIMOYAMA, Just. bot. Jahresber., 1885, Bd. I, p. 50; BOCHFONTEINE, ibid.; PAUL u. COWNLEY, Pharm. Journ. Tr., Tome XVII, p. 565 (1887); GRANDVAL u. LAJOUX, Chem. Centr., 1893, Bd. II, p. 166; JUCKENACK u. HILGER, Forschungsberichte über Lebensmittel, Bd. IV, Heft 6 (1897), p. 145 u. 49; FORSTER u. RIECHELMANN, Chem. Centr., 1897, Bd. I, p. 1259; TASSILY, Bull. soc. chim. (3), Tome XVII, p. 761 (1897); SPENCER, Chem. Centr., 1897, Bd. I, p. 438; KELLNER, Landw. Versuchst., Bd. XXXIII, p. 373 (1887); ALLEN, Chem. Centr., 1892, Bd. II, p. 917; WARIN, Journ. pharm. chim. (6), Tome XV, p. 373 (1902); BALLAND, Journ. pharm. chim. (6), Tome XX, p. 543 (1904). — 8) J. GADAMER, Apoth.-Ztg., 1898, p. 678; Arch. Pharm., Bd. CCXXXVII, p. 58 (1899). — 9) J. KATZ, Naturforsch.-Ges. Karlsbad, 1902, Bd. II (2), p. 664; Ber. pharm. Ges., Bd. XII, p. 250 (1902). — 10) C. C. KELLER, Chem. Centr., 1897, Bd. I, p. 1134. — 11) A. BEITTER, Ber. pharm. Ges., Bd. XII, p. 339 (1901); Verhandl. Ges. Naturf. Hamburg, 1901, II, 2 p. 626.

Methoden gänzlich versagen, muß eine Modifikation zur Reinigung des Koffeins angebracht werden. Da nicht alle Methoden gleichwertige Resultate liefern, sind auch die in der Literatur vielfach angeführten Zahlen für den Koffeingehalt verschiedener Pflanzenteile und Drogen nicht als unbedingt sicher hinzunehmen. Den Angaben von BEITTER seien folgende Zahlen entnommen:

<i>Coffea arabica</i>	Grüne Samen	1,22 Proz. der Trockensubstanz an.	[Koffein]
	Holz	Spuren	
	Wurzel	koffeinfrei	
	Alte Blätter	1,26 Proz.	
	Junge „	1,42 „	
	Stammrinde	koffeinfrei	
	Reife Früchte	1,00 „	
	Halbreife „	1,30 „	
	Junge „	1,02 „	
	Alte Blätter	koffeinfrei	
<i>Coffea liberica</i>	Junge Blätter	0,52 „	
	Halbreife Früchte	0,44 „	
	Reife „	0,76 „	
	Alte Blätter	koffeinfrei	
<i>Thea chinensis</i>	Stammrinde, Astrinde, Holz und Wurzel	koffeinfrei	
	Reife und unreife Früchte:	Spuren Koffein	
	Junge Blätter	2,12 Proz.	
	Alte „	1,22 „	
<i>Thea assamica</i>	In den Wurzeln kein Koffein, in den holzigen Ästen	sehr wenig.	
	Junge Blätter	2,48 Proz.	
	Alte „	1,66 „	
<i>Ilex paraguariensis</i>	Getrocknete Blätter	1,28 „	
<i>Paullinia sorbilis</i>	Samen:	4,24 „	
<i>Cola acuminata</i>	Samen: Gesamtkoffein	1,24 „	
	Freies Koffein	1,02 „	
	Gebundenes „	0,22 „	

Die Analysen von ROMBURGH und LOHMANN¹⁾ beanspruchen wegen ihrer Anfertigung in den Tropen selbst weitergehendes Interesse. Diese Autoren geben an für:

	% Koff.		% Koff.
<i>Coffea arabica</i> Junge Blätter	1,6	<i>Coff. liberica</i> Tegumente d. Sam.	Spur
Erwachsene „	1,1	Junge Blätter	0,9
<i>Coffea liberica</i> Junge Blätter	0,6	Junge Stengel	1,1
Erwachsene „	0,0	Rinde	Spur
Samen	1,3	<i>Thea chinensis</i> Petala	0,8
Wurzelrinde	0,0	Grüne Kelchblätter	1,5
<i>Coffea arabica</i> Junge Stengel	0,6	Grünes Perikarp	0,6
Alte noch grüne Zweige	0,2	Samen	0,0
<i>Coffea liberica</i> Petala	0,3	1. u. 2. Blatt der Knospe	3,4
Grünes Perikarp	Spur	5. u. 6. „ „ „	1,5
Unreife Samen	1,2	Stengel zwisch. 5. u. 6. Bl.	0,5
Rotes Perikarp	Spur	Haare von jungen Blättern	2,2
Reife Samen	1,3		

1) P. VAN ROMBURGH u. C. E. F. LOHMANN, Verslag s'Lands Plantentuin, 1896. Vgl. auch CLAUTRIAU, Anm. 1, p. 246.

Bezüglich des von diesen Forschern ausgearbeiteten Bestimmungsverfahrens von Koffein in Teeblättern, welches später auch CLAUTRIAU¹⁾ benutzte, sei auf das Original verwiesen.

Hinsichtlich der Theasamen ist die Angelegenheit des Koffeingehaltes noch nicht aufgeklärt. Wie die Verfasser der angeführten Analysen, fanden auch CLAUTRIAU¹⁾ sowie SUZUKI²⁾ im reifen Theasamen kein Koffein und sahen das Alkaloid erst während der Keimung auftreten. Hingegen fanden BOORSMA³⁾ und NESTLER⁴⁾ in dem von ihnen untersuchten Samenmaterial Koffein, und zwar in Kotyledonen und Samenschalen; nach NESTLER ist jedoch das Samenalkaloid nicht durch direkte Sublimation, sondern erst durch Sublimation des Chloroformextraktes zu gewinnen, ein Verhalten, welches vielleicht durch Bindung des Koffeins durch Produkte der trockenen Destillation zu erklären wäre. In den Achsenteilen von Thea ist nach NESTLER der Sitz des Alkaloides in der Rinde, nicht im Holze zu suchen. Die Mesophyllzellen enthalten nach NESTLER sicher Koffein, und nicht nur die Epidermiszellen, wie SUZUKI behauptet hatte.

Die erste systematische Untersuchung zur Aufklärung der physiologischen Rolle des Koffein unternahmen KELLNER, MAKINO und OGASAWARA⁵⁾ an den Blättern des japanischen Teestrauches. Das Resultat war im allgemeinen, daß die jungen Blätter relativ am meisten an Thein, wie an Eiweiß und Amidon enthalten, während in den alten Blättern nur wenig Alkaloid und Amid-N gefunden wird. Die erhaltenen Zahlen waren in tabellarischer Übersicht:

		Rohprotein	In Prozenten der Trockensubstanz				
			Koffein	Gesamt-N	Eiweiß-N	Koffein-N	Amid-N
Junge Blätter am	15. Mai	30,64	2,85	4,91	3,44	0,81	0,66
"	"	30. "	24,25	2,80	3,88	2,77	0,79
"	"	15. Juni	22,83	2,77	3,65	2,73	0,78
"	"	30. "	21,02	2,59	3,37	2,43	0,73
"	"	15. Juli	20,06	2,51	3,21	2,31	0,71
"	"	30. "	19,96	2,30	3,19	2,25	0,65
"	"	15. Aug.	19,05	2,30	3,05	2,28	0,65
"	"	30. "	18,58	2,22	2,91	2,19	0,63
"	"	15. Sept.	18,27	2,05	2,93	2,27	0,59
"	"	30. "	18,15	2,06	2,91	2,39	0,58
"	"	15. Okt.	17,91	1,83	2,87	2,45	0,52
"	"	30. "	17,98	1,79	2,88	2,35	0,51
"	"	15. Nov.	17,70	1,30	2,83	2,30	0,37
"	"	30. "	17,14	1,00	2,74	2,35	0,28
Alte Blätter	"	15. Mai	16,56	0,84	2,67	2,43	0,23

In Prozenten des Gesamtstickstoffes betrug am

der	15. Mai	30. Mai	15. Juni	30. Juni	15. Juli	30. Juli	15. Aug.	30. Aug.	15. Sept.	30. Sept.	15. Okt.	30. Okt.	15. Nov.	30. Nov.	15. Mai
Eiweiß-N	70,1	71,4	74,8	72,2	71,4	70,5	74,7	73,5	77,2	80,1	81,8	81,6	81,2	85,5	91,4
Koffein-N	16,5	20,4	21,4	21,6	22,1	20,4	21,3	21,1	20,1	19,9	18,1	17,7	13,1	10,2	8,6
Amid-N	13,4	8,2	3,8	6,2	6,5	9,1	4,0	5,4	2,7	.	.	0,7	5,7	4,0	.

Von diesen Zahlen hat besonders die letztangeführte Tabelle Interesse, weil sie vor Augen führt, daß die Koffeinproduktion dem Reichtum der

1) G. CLAUTRIAU, *Nature et signification des Alcaloïdes végétaux*, Bruxelles 1900. — 2) SUZUKI, *Bull. Agric. Coll. Tokyo*, Vol. IV, p. 289, 297 (1901). — 3) BOORSMA, *Chem. Centr.*, 1891, Bd. II, p. 489. — 4) A. NESTLER, *Jahresber. Verein. f. angew. Bot.*, 1903, p. 54. — 5) O. KELLNER, MAKINO u. OGASAWARA, *Landw. Versuchst.*, Bd. XXXIII, p. 370 (1887).

Blätter an Amid-N nicht parallel geht. Wenn auch mit steigendem Eiweißgehalte der Blätter der Koffeingehalt wächst, so wird KELNERS Meinung, daß vielleicht das Koffein eine ähnliche Funktion habe, wie die Amide, durch die gegebenen Zahlen nicht bewiesen, sondern es läßt sich nur angeben, daß mit steigendem Eiweißgehalte auch das Koffein an Menge zunimmt. Auch aus den oben mitgeteilten Analysen von ROMBURGH und LOHMANN ergibt sich, daß die eiweißreichsten Organe im allgemeinen am reichsten an Koffein sind. Die Angaben von HECKEL¹⁾, wonach bei der Keimung von *Coffea* und *Cola* das Koffein der Samen verschwinde und als Reservestoff zu betrachten sei, hat CLAUTRIAU widerlegt; es findet im Gegenteil bei der Keimung eine Vermehrung statt. Nach den Erfahrungen von CLAUTRIAU und SUZUKI ist diese Koffeinvermehrung bei *Coffea*- und *Thea*keimlingen im Dunklen und im Licht zu konstatieren, und verläuft ungefähr in beiden Fällen gleich. Während zweiwöchentlicher Verdunklung von *Coffea*pflanzen war in CLAUTRIAU'S Versuchen keine Abnahme an Koffein zu beobachten. Hingegen ergab sich bei geringelten Zweigen oberhalb der Ringelwunde eine Verminderung des Koffeingehaltes, bei *Thea* noch prägnanter als bei *Coffea*.

Geringelte Zweige von *Coffea* enthielten 32,93 Proz. Trockensubstanz und 0,68 Proz. Koffein, während normale Zweige 27,77 Proz. Trockensubstanz und 0,97 Proz. Koffein ergaben. Geringelte Zweige von *Thea* enthielten 0,86 Proz., nicht geringelte Zweige 1,37 Proz. Koffein, während der Gesamt-N 1,94 Proz. und der Eiweiß-N 32,5 Proz. bei geringelten Zweigen und 2,68 Proz. resp. 51,5 Proz. bei Kontrollzweigen ausmachte. Auch in Zweigen, denen CLAUTRIAU die jüngsten Spitzen entfernt hatte, zeigte sich Verminderung des Koffeingehaltes. Wurden die geringelten Zweige im Dunkeln gehalten, so ergab sich im Gegensatz oberhalb der Ringelwunde eine Koffeinvermehrung, die noch anscheinlicher ausfiel, wenn die Assimilationsbehinderung statt durch Verdunklung durch CO₂-Entziehung bewerkstelligt wurde. Bei allen diesen Versuchen nahm der Eiweiß-N in den geringelten Objekten merklich ab. Bei der Keimung der *Thea*samen verfolgte CLAUTRIAU die Koffeinbildung; er fand in 10-tägigen Lichtkeimlingen 0,62 Proz. Koffein, in deren Kotyledonen 0,013 Proz., während Dunkelkeimlinge von gleichem Alter 0,77 Proz. Koffein, hiervon nur Spuren in den Kotyledonen aufwiesen. Versuche mit Zweigen, die in Wasser gestellt waren, ergaben keine nennenswerte Verminderung des Koffeingehaltes, und Darreichung von Ammoniumnitrat ließ keine bestimmte Wirkung erkennen. CLAUTRIAU'S Meinung, daß das Koffein bei der Oxydation von Eiweißstoffen im Atmungsprozesse als Eiweißabbauprodukt entstehe, läßt sich aus seinen Versuchen allerdings nicht mit der nötigen Sicherheit ableiten und man kann den vorgebrachten Tatsachen nur entnehmen, daß das Koffein in unverkennbarer Beziehung zum Eiweißstoffwechsel steht und sich in seiner Bedeutung den „plastischen N-haltigen Materialien“, den Aminosäuren, durchaus nicht anschließt. Daß das Koffein nicht unter allen Umständen ein unbewegliches Endprodukt des Stoffwechsels darstellen muß, hat CLAUTRIAU bereits betont, und seitdem haben ferner auch TH. und C. J. WEEVERS²⁾ beobachtet, daß gelb verfärbte *Thee*- und *Kaffee*blätter, letztere nach

1) HECKEL, Compt. rend., Tome CX, p. 88 (1890). Auch GAUCHER, De la cafeine, Montpellier 1895. — 2) TH. WEEVERS u. C. J. WEEVERS DE GRAAFF, Akad. van Wetenschappen, Amsterdam, 27. Oktober 1903.

Hemileia-Infektion koffeinfrei werden, und diese Autoren erklären sich auch aus einer Reihe anderer Gründe (Abnahme des Koffeins beim Älterwerden von Blättern und Sprossen u. a.) dafür, daß das Koffein ein intermediäres, und kein Endprodukt des Stoffwechsels sei. Es stehen also noch viele wichtige Fragen in der Physiologie des Koffeins offen, die vielleicht durch die Feststellung einiger dem Koffein nahestehender Derivate in den koffeinhaltigen Organen eine bestimmtere Antwort erfahren werden; darüber ist aber noch nichts bekannt. Etwas verfrüht wäre es auch, dem Koffein etwa eine Bedeutung als Zerfallsprodukt von Nukleinsäuren zuzuteilen, nachdem der Purinkern auf sehr verschiedene Weise aus Aminosäuren und Harnstoffresten entstehen kann, und nicht den „Nukleinbasen“ unbedingt entstammen muß.

Das Theobromin scheint seltener vorzukommen als das Koffein. 1841 wurde es von WOSKRESSENSKY¹⁾ in den Kakaosamen zuerst nachgewiesen, deren Hauptalkaloid es neben Koffein darstellt; die käuflichen Kakaobohnen enthalten 1—2 Proz. Theobromin. Theobromin dürfte in den meisten Arten der Gattung *Theobroma*, und in den verschiedensten Organen dieser Pflanzen vorkommen. HECKEL und SCHLAGDENHAUFFEN²⁾ gaben von der Kolanuß einen geringen Theobromingehalt an; nach DEKKER³⁾ ist in jungen Kolablättern mehr Theobromin als Koffein vorhanden. Ob es ZÖLLER und LIEBIG⁴⁾ mit Theobromin aus Teeblättern zu tun hatten, muß dahingestellt bleiben, da Verwachsungen mit anderen damals noch nicht bekannten Purinbasen des Teeblattes nicht ausgeschlossen sind. In neuerer Zeit hat jedoch KRÜGER⁵⁾ die Existenz einer Verbindung von Adenin mit Theobromin im Teeblätterextrakt angegeben. HILGER⁶⁾ hat die Vermutung geäußert, daß das Theobromin mindestens partiell in glykosidischer Form im Kakaosamen gebunden vorkomme. Das Glykosid solle bei der Spaltung durch verdünnte Säuren und durch ein im Samen vorkommendes Enzym (auch kochendes Wasser soll die Spaltung bereits bewirken) zerfallen in Traubenzucker, Kakaorot und ein Gemenge von Koffein und Theobromin; das Kakaoglykosid ist nach HILGER in Alkohol und in sehr verdünnter Kalilauge löslich und durch Säuren aus der alkalischen Lösung fällbar. SCHWEITZER⁷⁾ gibt dem Kakaonin die Formel $C_{60}H_{86}O_{15}N$; unter Aufnahme von $8H_2O$ soll das Glykosid 1 Äqu. Kakaorot $C_{17}H_{12}(OH)_{10}$, 6 Äqu. Glukose und 1 Äqu. Theobromin bei der Hydrolyse liefern. Die Menge des erhaltenen Koffein verhielt sich zur Theobrominmenge wie 3:1000. Weitere bestätigende Untersuchungen über diese Theobrominverbindung sind jedoch noch abzuwarten.

Die Darstellung des Theobromin aus entfetteten gepulverten Kakaosamen kann in analoger Weise mittelst Chloroformextraktion erfolgen, wie die Gewinnung des Koffein. Theobromin ist etwa zu 1 Proz. in heißem Chloroform und zu 0,75 Proz. in siedendem Wasser löslich, also beträchtlich weniger als Koffein. STRECKER⁸⁾ bewies zuerst, daß Theobromin durch Methylierung in Koffein übergeführt werden kann. E. FISCHER⁹⁾

1) A. WOSKRESSENSKY, Journ. prakt. Chem., Bd. XXIII, p. 394 (1841); Lieb. Ann., Bd. XLI, p. 125 (1842). Ferner über Theobromin K. E. GLASSON, Lieb. Ann., Bd. LXI, p. 335 (1847). — 2) HECKEL u. SCHLAGDENHAUFFEN, Journ. chim. pharm. (5), Tome VIII, p. 177. — 3) J. DEKKER, Just bot. Jahresber., 1902, Bd. II, p. 14. — 4) ZÖLLER u. LIEBIG, Lieb. Ann., Bd. CLVIII, p. 180 (1871). — 5) M. KRÜGER, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXI, p. 274 (1895). — 6) A. HILGER, Apoth.-Ztg., Bd. VII, p. 463 (1892). — 7) C. SCHWEITZER, Pharm. Ztg., Bd. XLIII, p. 380 (1898). — 8) STRECKER, Lieb. Ann., Bd. CXVIII, p. 170 (1861). Dann E. SCHMIDT u. H. PRESSLER, Lieb. Ann., Bd. CCXVII, p. 287 (1883). — 9) E. FISCHER, Ber. chem. Ges., Bd. XV, p. 32, 453; Lieb. Ann., Bd. CCXV, p. 303, 311 (1882).

zeigte 1882, daß Theobromin bei Oxydation mit feuchtem Chlorgas Monomethylalloxan und Monomethylharnstoff liefert; daß ferner Xanthin bei der Methylierung Theobromin gibt. War damit die Natur des Theobromin als Dimethylxanthin sichergestellt worden, so erbrachte FISCHERS¹⁾ Synthese des Theobromins aus der (3,7)Dimethylharnsäure den ausstehenden Beweis, welche Stellung den Methylgruppen im Konstitutionsschema des Theobromin anzuweisen ist.

Auch über die quantitative Bestimmung des Theobromin existiert eine große Literatur, die sich fast ausschließlich auf die Theobrominbestimmung in den Kakaopräparaten des Handels bezieht. So wurden Methoden angegeben von WOLFRAM²⁾, LEGLER³⁾, SÜSS⁴⁾, BECKURTS⁵⁾, EMINGER⁶⁾, MAUPY⁷⁾, doch liefern dieselben meist keine reinen Theobrominpräparate. Nach DEKKER⁸⁾ empfiehlt es sich, um reines Theobromin aus Kakaopulver zu gewinnen, 10 g des Materials mit 5 g MgO und 300 Wasser eine Stunde lang am Rückflußkühler zu kochen, das Filtrat abzudampfen und den Rückstand mit Chloroform auszukochen. Hierbei gewinnt man das begleitende Koffein mit. Vom Koffein läßt sich das Theobromin unschwer trennen, indem man nach EMINGER mittelst Tetrachlorkohlenstoff, in welchem das Theobromin unlöslich ist, oder nach DEKKER mit dem gleichen Resultate durch Benzol das Koffein extrahiert. 50 ccm Benzol lösen höchstens 0,5 mg Koffein mit auf. EMINGER fand in verschiedenen Handelssorten von Kakaosamen 0,05 bis 0,36 Proz. Koffein und 1,05 bis 2,07 Proz. Theobromin. Aus den Kakaoschalen gewann DEKKER 0,58 Proz. reines Theobromin. Andere Xanthinbasen als die beiden genannten wurden trotz Verarbeitung sehr großer Materialmengen nicht in Kakaosamen gefunden.

Die Physiologie des Theobromins wurde noch wenig berücksichtigt. In den erwähnten Studien von WEEVERS⁹⁾ finden sich Angaben über das Vorkommen von Theobromin in den Blättern von *Theobroma Cacao* und *Cola acuminata*; danach führen nur junge Blätter diese Alkaloide (quantitative Angaben liegen noch nicht vor); alte Blätter von *Theobroma* enthalten nach WEEVERS nur Spuren, alte Blätter von *Cola* gar kein Theobromin oder Koffein. In physiologischer Hinsicht bietet das Theobromin den genannten Autoren zufolge ganz analoge Verhältnisse wie das Koffein. Dieselben Ergebnisse haben auch die Untersuchungen von DEKKER¹⁰⁾ zutage gefördert. Nach den Bestimmungen dieses Autors ist am meisten Theobromin in den jüngsten Blättern vorhanden (0,55 Proz.), etwa halb so viel in mittelalten Blättern; alte Blätter führen nur Spuren von Theobromin. Junge Blätter von *Cola* enthalten nach DEKKER 0,15 Proz. Xanthinbasen, und zwar 0,049 Proz. Koffein und 0,101 Proz. Theobromin; alte Colablätter sind alkaloidfrei.

1) E. FISCHER, Ber. chem. Ges., Bd. XXX (II), p. 1839 (1897); weitere Synthesen: FISCHER u. L. ACH, *ibid.*, Bd. XXXI, p. 1980 (1898). — 2) G. WOLFRAM, Zeitschr. analyt. Chem., Bd. XVIII, p. 346 (1879). — 3) L. LEGLER, Ber. chem. Ges., Bd. XV, p. 2938 (1882). — 4) P. SÜSS, Zeitschr. analyt. Chem., Bd. XXXII, p. 57 (1893). — 5) H. BECKURTS, Arch. Pharm., Bd. CCXXXI, p. 687 (1893). — 6) A. EMINGER, Chem. Centr., 1896, Bd. II, p. 808. — 7) L. MAUPY, Journ. pharm. chim. (6), Tome V, p. 329 (1897). — 8) J. DEKKER, Rec. trav. chim. P. B., Tome XXII, p. 142 (1903); Chem. Centr., 1902, Bd. II, p. 1217; 1903, Bd. I, p. 62; Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm., 1902; J. KATZ, Verhandl. Naturforsch.-Vers. Kassel, 1903, Bd. II, 1. Teil, p. 127. Vgl. auch FROMME, Apoth.-Ztg., Bd. XVIII, p. 593 (1903). Identitätsreaktionen von Theobromin: M. FRANÇOIS, Journ. pharm. chim. (6), Tome VII, p. 521 (1898). — 9) S. Ann. 2, p. 247. — 10) J. DEKKER, Just Jahresber., 1902, Bd. II, p. 14.

Das Theophyllin oder (1,3)Dimethylxanthin ist bisher nur aus den Blättern von *Thea chinensis* bekannt, aus welchen es KOSSEL¹⁾, der Entdecker dieser Base, 1888 zuerst darstellte. KOSSEL gewann das Theophyllin mit dem dasselbe in den Teeblättern begleitenden Xanthin aus der Fällung des wässerigen Blätterextraktes mit ammoniakalischer Silberlösung. Wenn man den Niederschlag mit warmer Salpetersäure behandelt, so geht Xanthin wie Theophyllin in Lösung und können durch Übersättigen mit NH_3 und nochmaligem Silbernitratzusatz gefällt werden. Vom Xanthin ist das Theophyllin durch seine größere Löslichkeit zu scheiden. Wie Theobromin gibt das Theophyllin, mit Jodmethyl behandelt, Koffein. Bei der Oxydation mit Chlor liefert es aber nicht Monomethylalloxan, sondern Tetramethylalloxantin, muß also beide Methylgruppen im Alloxankern enthalten. FISCHER und ACH²⁾ bewiesen die Richtigkeit der von KOSSEL aufgestellten Konstitutionsformel durch die Synthese des Theophyllin aus (1,3)Dimethylharnsäure.

Von großem Interesse ist der von ALBANESE³⁾ geführte Nachweis, daß in allen koffeinhaltigen Drogen (mit Ausnahme des Kakao) Koffein von Monomethylxanthin in kleiner Menge begleitet wird, und zwar handelt es sich um dasselbe (3)Methylxanthin, welches man als wichtiges intermediäres Abbauprodukt des Koffeins im tierischen Organismus kennt. Zum Nachweise des Methylxanthin benützte ALBANESE die Eigenschaft dieser Base, mit Baryt eine schwerlösliche Verbindung einzugehen. Das (3)Methylxanthin war schon früher durch FISCHER und ACH⁴⁾ synthetisch dargestellt worden. Es geht durch Methylierung in Theophyllin über. Vielleicht ist dieses Methylxanthin im Pflanzenorganismus eine Vorstufe in der Bildung von Theophyllin und Koffein, und es wäre wichtig, durch Verarbeitung möglichst großer Materialmengen zu entscheiden, ob (3)Methylxanthin sowohl wie Theophyllin in koffeinhaltigen Organen allenthalben vorkommen. Da Kakao anscheinend (3)Methylxanthin nicht enthält, könnte man an das Vorkommen eines anderen Methylxanthin: (1) oder (7)Methylxanthin denken; die zwei letzteren Verbindungen kommen beide im menschlichen Harn vor⁵⁾; das (7)Derivat ist als „Heteroxanthin“ beschrieben.

Xanthin ist im Teeextrakt ebenfalls bereits nachgewiesen worden, und zwar von BAGINSKY⁶⁾ und von KOSSEL⁷⁾. Im Teeblätterextrakte entdeckte ferner KOSSEL⁸⁾ auch das Vorkommen von Adenin, welches nativ darin enthalten ist. Die Darstellung dieser Base hat KRÜGER⁹⁾ später eingehend studiert. Dieser Forscher hat nachgewiesen, daß Adenin in den Teeblättern als Theobrominverbindung vorkommt. Die von KRÜGER angegebene, dem Episarkin von BALKE¹⁰⁾ ähnliche neue Base aus Teeblättern von der Zusammensetzung $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_3\text{O}$ ist nicht

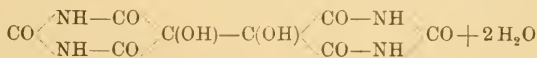
1) A. KOSSEL, Ber. chem. Ges., Bd. XXI, p. 2164 (1888); Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XIII, p. 298 (1888). — 2) E. FISCHER u. L. ACH, Ber. chem. Ges., Bd. XXVIII, p. 3135 (1895). — 3) M. ALBANESE, Biochem. Centr., 1903, Ref. 228. Über das Schicksal des Koffein im Tierorganismus vgl. M. ALBANESE, Ber. chem. Ges., Bd. XXXII, p. 2280 (1899); M. KRÜGER u. P. SCHMIDT, *ibid.*, p. 2677; M. KRÜGER, *ibid.*, p. 2818 u. 3336; ALBANESE, Biochem. Centr., Bd. II, Ref. 1288 (1904). — 4) FISCHER u. ACH, Ber. chem. Ges., Bd. XXXI, p. 1896. — 5) Vgl. KRÜGER u. SALOMON, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXI, p. 169 (1895); Bd. XXIV, p. 380; Bd. XXVI, p. 367; Ber. chem. Ges., Bd. XXXIII, p. 3665 (1900). — 6) A. BAGINSKY, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. VIII, p. 395 (1884). — 7) KOSSEL, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XIII, p. 298 (1888). — 8) KOSSEL, Ber. chem. Ges., Bd. XVIII, p. 1928. Über Adenin: G. BRUHNS, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XIV, p. 533 (1890). — 9) M. KRÜGER, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXI, p. 274 (1895). — 10) BALKE, Journ. prakt. Chem., Bd. XLVII, p. 544 (1893).

weiter bekannt geworden. Das im Teeblättereextrakt gleichfalls vorgefundene Hypoxanthin soll nach KRÜGER nicht nativ vorgebildet sein, sondern während der Behandlung des Adenin mit Salpetersäure erst entstehen.

Die Harnsäure selbst ist bisher als Produkt des pflanzlichen Stoffwechsels nicht aufgefunden worden, doch ist es nicht ganz ausgeschlossen, daß man auch dieses Purinderivat noch im Pflanzenreiche konstatieren wird.

Für eine Anzahl von Stoffen ist es noch unbestimmt, ob sie in die Reihe der Purinbasen zählen oder nicht. Sehr zweifelhaft ist es, wohin das Coffearin, welches PALLADINO¹⁾ vom Kaffeesamen beschrieb, zu rechnen ist. Es hat die empirische Zusammensetzung $C_{14}H_{16}N_2O_4$, gibt die charakteristischen Alkaloidreaktionen und zeigt nicht das dem Koffein und Theobromin in den Reaktionen eigentümliche Verhalten. Erwähnt sei, daß nach MONARI und SCOCCIANI²⁾ unter den Röstungsprodukten der Kaffeesamen Pyridin zu erhalten ist, dessen Entstehungsursache noch aufgeklärt werden muß.

Von dem durch RITTHAUSEN³⁾ in den Samen von *Vicia sativa* entdeckten Vicin hob der Entdecker selbst die Ähnlichkeit mit Harnsäurederivaten hervor. Das Vicin wurde auch in *Vicia Faba*, von LIPPMANN⁴⁾ ferner im Rübensaft gefunden. RITTHAUSEN stellte es aus Wickensamen durch Extraktion des Materials mit verdünnter Salzsäure und Herstellen der Quecksilberverbindung dar; fast rein erhält man Vicin, wenn man das mittelst H_2SO_4 -haltigem Wasser hergestellte Samenextrakt mit Kalkmilch sättigt, das Filtrat hiervon einengt und den Rückstand mit Alkohol auskocht. Das Vicin bildet in Wasser schwer lösliche Nadeln, die bei 180° schmelzen und der Zusammensetzung $(C_8H_5N_3O_6)_x$ entsprechen. Mit HNO_3 eingedunstet, hinterläßt es einen violett gefärbten Rückstand. Verdünnte kochende Säure zerfällt es in Glukose (und Galaktose?), Ammoniak, Divicin $C_4H_7N_4O_2$. Das Divicin reduziert Ag- und Hg-Lösungen, gibt mit etwas $FeCl_3$ versetzt, auf Zusatz von NH_3 Blaufärbung; es soll mit HNO_3 Allantoin liefern; bei der Kalischmelze entsteht Blausäure. In den Samen von *Vicia sativa* und *Faba* kommt nach RITTHAUSEN⁵⁾, das Vicin begleitend, ein weiterer stickstoffhaltiger Bestandteil vor, das Convicin. Man erhält dasselbe in den Mutterlaugen des Vicin, von dem es sich durch seine geringe Löslichkeit in verdünnter Schwefelsäure unterscheidet. Convicin ist leicht löslich in Kalilauge, durch $HgNO_3$ fällbar, und liefert nach RITTHAUSEN beim Kochen mit verdünnten Säuren Traubenzucker und Alloxantin:



Bemerkt sei, daß auch das Alloxantin die oben erwähnte Divicin-

1) P. PALLADINO, Chem. Centr., 1893, Bd. II, p. 721; 1894, Bd. I, p. 1155; 1895, Bd. I, p. 884. Vgl. auch L. GRAF, Chem. Centr., 1904, Bd. II, p. 837. —

2) A. MONARI u. L. SCOCCIANI, Chem. Centr., 1895, Bd. I, p. 750. — 3) H. RITTHAUSEN, Ber. chem. Ges., Bd. IX, p. 301 (1876); Journ. prakt. Chem., Bd. XXIV, p. 202 (1881); Bd. LIX, p. 482 (1899); Ber. chem. Ges., Bd. XXIX, p. 2108 (1896). Ferner E. SCHULZE, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XVII, p. 193 (1892). — 4) LIPPMANN, Ber. chem. Ges., Bd. XXIX, p. 2653 (1896). — 5) RITTHAUSEN, Journ. prakt. Chem., Bd. XXIV, p. 218 (1881); Bd. LIX, p. 487 (1899); Ber. chem. Ges., Bd. XXIX, p. 894 u. 2106 (1896); Journ. prakt. Chem., Bd. XXIX, p. 359 (1884).

reaktion mit Eisenchlorid und Ammoniak gibt. Convicin entspricht der Formel $C_{10}H_{15}N_3O_8 + H_2O$. Von Vicin wurde 0,30 Proz., vom Convicin 0,01 Proz. an Ausbeute erhalten. SCHULZE meinte, daß das Vicin bei der Keimung zersetzt werde, da es sich in Keimlingen in geringerer Menge findet.

Sechshundvierzigstes Kapitel: Blausäure liefernde Glykoside (Nitrilglykoside).

Stoffe, welche unter der Einwirkung hydrolytisch wirkender Agentien Blausäure abspalten, scheinen, wie die in neuerer Zeit sich mehrenden Angaben beweisen, im Pflanzenorganismus durchaus nicht selten gebildet zu werden. Unter diesen Substanzen ist das Amygdalin der Pomaceen, Prunaceen und anderer systematischer Gruppen die bekannteste, und für dieses Glykosid ist auch bereits 1837 durch WÖHLER und LIEBIG¹⁾ der Nachweis geliefert worden, daß es in den Mandelsamen von einem Enzym, dem Emulsin, begleitet wird, welches das Glykosid in Blausäure, Bittermandelöl und Zucker aufspaltet.

Man kennt derzeit bereits eine ganze Reihe von glykosidischen Pflanzenstoffen, welche sich an das Amygdalin anschließen lassen, und es fragt sich, inwiefern das häufige Vorkommen von freier Blausäure in Pflanzen mit der Existenz solcher Substanzen zusammenhängt. Beziehungen scheinen öfters nachweisbar zu sein, doch ist leider die Rolle der Cyanwasserstoffsäure im pflanzlichen Stoffwechsel so wenig bekannt, daß sich eine allgemeine Beantwortung dieses Problems auch nicht annähernd derzeit geben läßt.

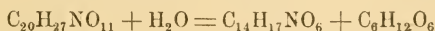
Aus den Samen von bitteren Mandeln, Pfirsich, Aprikosen etc. stellten bereits SCHRADER und VAUQUELIN²⁾ Blausäure dar; BERGEMANN³⁾ später auch aus der Rinde von *Prunus padus*. 1830 wurde durch ROBIQUET und BOUTRON-CHARLAND⁴⁾ das kristallisierte Amygdalin aus bitteren Mandeln abgeschieden, und an diese Darstellung knüpfen sich die denkwürdigen Untersuchungen über das als „Benzoyl“ bezeichnete Radikal des Bittermandelöls durch LIEBIG und WÖHLER⁵⁾ (1833). Aus dem für die Entwicklung der organischen Chemie so bedeutungsvollen Amygdalin stellte später WINCKLER⁶⁾ die Mandelsäure dar.

Schon WICKE⁷⁾ fand das leicht kristallisiert zu erhaltende Amygdalin weit verbreitet in den Samen der Pomaceen und Prunaceen (*Malus*, *Sorbus*, *Amelanchier*, *Cotoneaster*, *Crataegus*, *Cydonia*, *Eriobotrya*, *Prunus*); nur in den Samen der Birne scheint es zu fehlen, und, wie bekannt, ist Amygdalin in der süßen Varietät der Mandel nur in sehr kleiner Menge zugegen. Auch in Rinden und Blättern ist häufig viel Amygdalin vor-

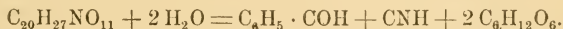
1) F. WÖHLER u. LIEBIG, Lieb. Ann., Bd. XXII, p. 1 (1835); Ann. chim. phys. (2), Tome LXIV, p. 185 (1837). — 2) VAUQUELIN, Ann. chim., Bd. XLV, p. 206 (1803). — 3) BERGEMANN, Ann. de chim., Tome LXXXIII, p. 215 (1812). — 4) ROBIQUET u. BOUTRON-CHARLAND, Ann. chim. phys. (2), Tome XLIV, p. 352 (1830); Pogg. Ann., Bd. XX, p. 494 (1830). — 5) LIEBIG u. WÖHLER, Schweigg. Journ., Bd. LXVII, p. 159 (1833). — 6) F. L. WINCKLER, Pogg. Ann., Bd. XLI, p. 375 (1837); LIEBIG, ibid., p. 384. — 7) W. WICKE, Lieb. Ann., Bd. LXXIX, p. 79 (1851); Bd. LXXXI, p. 241 (1852).

banden: *Prunus Laurocerasus*, Rinde von *Prunus virginiana*¹⁾, Blätter von *Heteromeles arbutifolia*²⁾. Zur Darstellung des Glykosides kocht man das entfettete Material mit Alkohol aus und fällt das Amygdalin durch Ätherzusatz. WINCKLER³⁾ machte die Beobachtung, daß die Rinde von *Prunus Padus* kein kristallisierbares, sondern nur „amorphes Amygdalin“ liefert; dieser Stoff wurde später von LEHMANN⁴⁾ als Laurocerasin bezeichnet. Nach LEHMANN⁴⁾ soll diese Substanz einer Verbindung von 1 Äqu. Amygdalin und 1 Äqu. Amygdalinsäure entsprechen. Im reifen Samen der Pomaceen fand LEHMANN⁵⁾ fast stets nur Amygdalin, während in den unreifen Samen auch Laurocerasin zugegen war. Die Stammrinde von *Prunus Padus* ergab nur Laurocerasin, die ausgewachsenen Blätter sowie die Wurzelrinde enthielten nicht so viel Laurocerasin wie die Stammrinde. Sehr reich an Laurocerasin waren Blatt- und Blütenknospen. Cambium und Jungholz waren ebenfalls laurocerasinhaltig, nicht aber das alte Holz. Bei *Prunus avium*, *cerasus*, *domestica*, *spinosa* und *Pirus communis* ließ sich in Blattknospen, Rinde, Blättern weder Laurocerasin oder Amygdalin nachweisen, ebensowenig bei wildem und kultiviertem Apfelbaum. Nach POWER und WEIMAR⁶⁾ ist Laurocerasin auch in der Rinde von *Prunus serotina* Ehrh. zugegen. Im reifen Samen der Pomaceen und Prunaceen kann der Amygdalingehalt nach LEHMANN'S Angaben bis 2 1/2 Proz. ansteigen.

Das amygdalinspaltende Enzym, welches WÖHLER und LIEBIG, die es zuerst aus Mandeln gewannen, als Emulsin bezeichneten, ROBIQUET⁷⁾ als Synaptase benannte, wurde schon in älterer Zeit von THOMSON und RICHARDSON⁸⁾ und von ORTLOFF⁹⁾ näher untersucht, doch wissen wir von seiner Natur derzeit noch nicht mehr als von anderen Enzymen. Erneutes Interesse gewann das Mandelenzym durch die schönen Untersuchungen von E. FISCHER¹⁰⁾, welche erwiesen, daß das maltosespaltende Hefeenzym das Amygdalin in anderer Weise angreift, als das Emulsin. Das Amygdalin, welchem die empirische Zusammensetzung $C_{20}H_{27}NO_{11}$ zukommt, spaltet unter der Einwirkung von Hefeenzym nicht Blausäure und Benzaldehyd ab, sondern zerfällt in Traubenzucker und Mandelsäurenitrilglykosid:



Emulsin hingegen bewirkt die weitergehende Spaltung in zwei Moleküle Traubenzucker, Cyanwasserstoffsäure und Benzaldehyd:



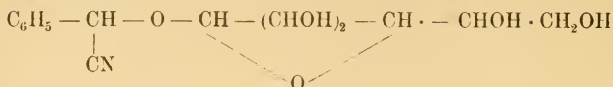
Daraus folgt, daß das Amygdalin als ein Diglukosid aufzufassen ist, in welchem die beiden Traubenzuckerreste eine maltoseartige Bindung besitzen.

Mandelsäurenitril ist: $C_6H_5 - CHOH$



1) SCHIMMEL, Bericht, 1890, p. 48. — 2) LUSTIG, Just Jahresber., 1882, Bd. I, p. 110. — 3) WINCKLER, Buchners Repert., Bd. XXV, p. 360 (1842). — 4) LEHMANN, Just bot. Jahresber., 1874, Bd. II, p. 823. — 5) E. LEHMANN, Pharm. Ztg. f. Rußland, 1885, p. 352. — 6) F. B. POWER u. H. WEIMAR, Chem. Centr., 1888, Bd. I, p. 525; Ber. chem. Ges., Bd. XXI, p. 300 (1888). — 7) ROBIQUET, Journ. pharm., Tome XXIV, p. 326 (1838); Journ. prakt. Chem., Bd. XIV, p. 309 (1838). — 8) R. D. THOMSON u. RICHARDSON, Berzelius' Jahresber., Bd. XX, p. 429 (1841). — 9) ORTLOFF, Arch. Pharm., Bd. XLV, p. 24 (1846). — 10) E. FISCHER, Ber. chem. Ges., Bd. XXVIII, p. 1508 (1895).

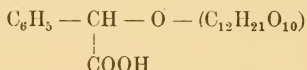
Mandelsäurenitrilglykosid nach FISCHER:



Emulsin aus Mandeln spaltet, wie FISCHER fand, Milchzucker in Glykose und Galaktose. Es muß jedoch noch fraglich genannt werden, ob das Mandelenzympräparat einheitlicher Natur ist, worauf BOURQUELOT¹⁾ aufmerksam gemacht hat.

Emulsin spaltet auch Arbutin, Coniferin, Salicin, Populin und andere Glykoside. FISCHER konstatierte, daß durch die Enzyme vom Typus des Emulsins die synthetischen β -Glykoside gespalten werden, hingegen nicht die stereoisomeren α -Glykoside. Man kann demnach Rückschlüsse ziehen auf den Bau der durch Emulsin spaltbaren natürlichen Glykoside.

Das Amygdalin zeigt aber noch andere interessante Spaltungen. Alkalien verseifen seine Nitrilgruppe, und es entsteht Amygdalinsäure²⁾ neben Ammoniak:



Es wurde schon bemerkt, daß das Laurocerasin eine Verbindung dieser Säure mit Amygdalin darstellen soll. Über die enzymatischen Spaltungen der Amygdalinsäure (die denselben Bau wie das Amygdalin hat) stehen noch Untersuchungen aus, ebenso bezüglich des Laurocerasins. Mit konzentrierter Salzsäure liefert Amygdalin Ammoniak, Mandelsäure und Glykose. Bei Reduktion mit Zink und Salzsäure gibt es Phenyläthylamin, eine Substanz, welche auch aus der α -Aminopropionsäure, welche wir als Eiweißspaltungsprodukt kennen, durch CO_2 -Abspaltung entstehen kann. Die interessanten Gesichtspunkte, welche sich dadurch für die Physiologie des Amygdalin ergeben, sind derzeit noch für keine Experimentaluntersuchung benützt worden.

Die Verbreitung Amygdalin spaltender Enzyme, die man bisher als „Emulsin“ zusammenfaßte, ist im Pflanzenreiche eine sehr große. Aus älterer Zeit sind Angaben von SIMON³⁾ vorhanden, welcher in Mohn-, Hanf- und Senfsamen auf Amygdalin wirksame Substanzen gefunden haben wollte. Nach neueren Berichten verschiedener Autoren [BOURQUELOT, BRÉAUDAT, HÉRISSEY, JORISSEN⁴⁾] spalten Extrakte aus sehr zahlreichen Pflanzen der verschiedensten Phanerogamengruppen Amygdalin, ohne daß dieses Glykosid oder ein verwandter Stoff in diesen Pflanzen nachgewiesen worden wäre. Auch in Moosen fand HÉRISSEY solche Enzyme. Man hat besonders auch bei Bakterien [FERMI und MONTESANO⁵⁾], bei Myxomyceten, Rostpilzen und Hutpilzen [BOURQUELOT, HÉRISSEY⁶⁾], sowie bei

1) BOURQUELOT u. HÉRISSEY, Compt. rend. soc. biol., Tome LV, p. 219 (1903); POTTEVIN, Ann. Inst. Pasteur, Tome XVII, p. 31 (1903). — 2) Üb. Amygdalinsäure: H. D. DAKIN, Journ. Chem. Soc. Lond., Vol. LXXXV, p. 1512 (1904). 3) E. SIMON, Pogg. Ann., Bd. XLIII, p. 404 (1838). — 4) BOURQUELOT, Journ. pharm. chim. (5), Tome XXX, p. 433 (1894); BRÉAUDAT, Bull. soc. biol. (10), Tome V, p. 1031 (1898); HÉRISSEY, Thèse sur l'Emulsine, 1899; JORISSEN, Journ. pharm. d'Anvers., 1894, p. 23. — 5) CL. FERMI u. MONTESANO, Centr. Bakt., Bd. XV, p. 722 (1894); GÉRARD, Compt. rend. soc. biol., Tome XLV, p. 651 (1893). — 6) BOURQUELOT, Compt. rend. soc. biol., Tome XLV, p. 653, 804 (1893); Bull. soc. myc., Tome X, p. 49 (1894); HÉRISSEY, Bull. soc. myc., Tome XV, p. 44 (1899).

Flechten [HÉRISSEY, HEUT¹⁾] Wirkung auf Amygdalin unter Blausäureentwicklung beobachtet; die Bedeutung dieser Befunde ist noch unklar. Man darf aber wohl aus der so verbreiteten spaltenden Wirkung auf Amygdalin bei Organismen, welche weder selbst Amygdalin enthalten, noch auf Amygdalin reichlich enthaltenden Substraten vorzukommen pflegen, schließen, daß Vorsicht am Platze ist, wenn man auf Grund beobachteter Wirkungen Fermente identifizieren will oder gar Rückschlüsse auf die Existenz eines noch nicht nachgewiesenen, gleichzeitig vorhandenen spaltbaren Stoffes ziehen will.

In den zitierten Arbeiten von HÉRISSEY und HEUT finden sich auch die Bemühungen dieser Autoren berichtet, reinere Emulsinpräparate zu erhalten und die Eigenschaften derselben zu bestimmen. HÉRISSEY hatte von dem Mandelemulsin einen Gehalt an Kohlenhydrat (Araban) angegeben. HEUT konnte im MERCKschen Emulsin Araban nicht finden; dasselbe färbte sich erst beim Erwärmen auf 35° mit MILLONschen Reagens rotorange und gab keine Orcin-HCl-Reaktion; Pepsin zerstörte es.

Nach den Untersuchungen über die Lokalisation des Amygdalin und des Emulsin in den Geweben von Pomaceen etc. ist anzunehmen, daß das Glykosid diffus im Parenchym verbreitet ist, während das Enzym in den Leitbündeln lokalisiert zu sein scheint. GUIGNARD²⁾, welcher sich mit diesen Verhältnissen näher beschäftigte, wies das Enzym mit Hilfe der starken MILLONschen Probe, welche die emulsinhaltigen Zellen geben, sowie durch die von ihm aufgefundene (allerdings nicht durch das Enzym selbst verursachte) violette Färbung mit Orcinsalzsäure nach. Nach GUIGNARD ist die bereits früher von JOHANNSEN³⁾ bezüglich der Amygdalus-Samen geäußerte Ansicht, wonach der Sitz des Glykosides im Parenchymgewebe, der Sitz des Emulsins hingegen in den Stranggeweben liege, auch für die Blätter von *Prunus Laurocerasus* giltig. Die Emulsinzellen liegen in der Endodermis und im Pericykel der Leitbündel; wurden die Endodermiszellen von *Laurocerasus* frei präpariert und mit Amygdalinlösung erwärmt, so trat rasch Blausäuregeruch auf. Auf diese Weise konnte GUIGNARD auch zeigen, daß der Holzteil der Leitbündel emulsinfrei ist. Zu analogen Ergebnissen kam später auch LUTZ⁴⁾. Zum Nachweise der entwickelten Blausäure dienen an Stelle der Geruchsprobe die bekannten Reaktionen⁵⁾ mit Guajaktinktur und CuSO_4 , die Berlinerblauprobe, die Rhodanatreaktion, die Silberreduktionsprobe, oder man versetzt nach VORTMANN⁶⁾ die zu prüfende Flüssigkeit mit etwas KNO_3 , 2–4 Tropfen FeCl_3 und säuert mit Schwefelsäure an, kocht sodann auf, setzt nach dem Erkalten NH_3 zu, filtriert und prüft im Filtrate auf Bildung von Nitroprussidkalium mit Ammonsulfid.

Über das Amygdalin der Rosaceen besitzen wir eine Reihe physiologischer Untersuchungen, welche das Material für eine Deutung der biologischen Rolle des Glykosides herbeizuschaffen trachteten. In der Mandel erscheint nach PORTES⁷⁾ das Amygdalin schon sehr früh, und

1) HÉRISSEY, Journ. pharm. chim. (6), Tome VII, p. 577 (1898); G. HEUT, Arch. Pharm., Bd. CCXXXIX, p. 581 (1901). — 2) GUIGNARD, Compt. rend., Tome CX, p. 477 (1890). — 3) W. JOHANNSEN, Just Jahresber., 1888, Bd. I, p. 55; Chem. Centr., 1888, Bd. I, p. 664; Ann. soc. nat. (7), Tome VI, p. 118 (1887). — 4) L. LUTZ, Bull. soc. bot., Tome XLIV, p. 26, 263 (1897). — 5) Vgl. hierzu R. BÖTTGER, Zeitschr. analyt. Chem., 1878, p. 499; LINK u. MÖCKEL, ibid., p. 455. — 6) G. VORTMANN, Monatshefte Chem., Bd. VII, p. 416 (1886). Vgl. auch LUTZ, l. c., p. 27; ferner D. GANASSINI, Chem. Centr., 1904, Bd. II, p. 718. — 7) PORTES, Compt. rend., Tome LXXXV, p. 81 (1877).

zwar, wie LEHMANN nachwies, mit Laurocerasin gemeinsam, welches letztere bis zur Reifezeit verschwindet; anfangs scheint Laurocerasin sehr vorzuherrschen. Bei der Keimung sah LEHMANN das Amygdalin sich verringern und schließlich ganz verschwinden. Mit der letzteren Angabe stimmt JORISSEN ¹⁾ nicht überein, welcher aus 20 g ungekeimten Amygdalusamen 0,002 g CHN, nach dem Keimen bis 0,014 g CNH erhielt. In dieser Hinsicht herrscht also noch keine Klarheit. Auch bezüglich des relativen Amygdalingehaltes jüngerer und älterer Rinden von Prunusarten wurden widersprechende Ansichten laut ²⁾. Nach COOLEY ³⁾ soll die Rinde von *Prunus virginiana* im Herbst am reichsten an Glykosid sein. Beobachtungen von SOUBEIRAN und LEONARD ⁴⁾ wollten festgestellt haben, daß die Menge des Amygdalin in Laurocerasusblättern ihr Maximum im Juli und August erreiche, und daß ein Einfluß des Lichtes auf die Glykosidbildung anzunehmen sei; doch reichen die angeführten Versuche zur Begründung dieser Meinung kaum aus. TUMA ⁵⁾ hat für *Prunus Padus* beobachtet, daß der Blausäuregehalt der Blattknospen etwa doppelt so groß ist als in den entwickelten Blättern. Neuere Untersuchungen von VERSCHAFFELT ⁶⁾ konstatierten, daß während des Öffnens der Blattknospen von *Pr. padus* und laurocerasus die absolute Menge der Blausäure zunimmt; der Prozentgehalt an Blausäure sich aber anscheinend nicht ändert. Aus den unmittelbar den Knospen benachbarten Teilen der Zweige scheint nach den Ergebnissen von VERSCHAFFELT der Zuwachs an Blausäure nicht zu stammen. Ein Einfluß des Lichtes ließ sich in den untersuchten Entwicklungsstadien hinsichtlich der Blausäurebildung nicht feststellen. VAN DER VEN ⁷⁾ hatte früher behauptet, daß durch Verdunklung der Blausäuregehalt herabgesetzt werde. Bemerkt sei, daß VERSCHAFFELT die Blausäure in der Weise bestimmte, daß das Untersuchungsmaterial vorher auf 60° erhitzt wurde, so daß wohl die Organe getötet, das Emulsin jedoch nicht zerstört werden sollte; dieser Prozeß wurde in längeren Intervallen wiederholt, während welcher eine Emulsinwirkung auf vorhandenes Amygdalin möglich war. Ob nicht doch eine Schwächung der Enzymwirkung in nicht kontrollierbarer Weise unterlaufen konnte, läßt sich den vorhandenen Angaben nach nicht direkt entscheiden. Irgend eine bestimmtere Antwort auf die Fragen, die sich an das Auftreten des Amygdalin knüpfen, können auch die Beobachtungen von SOAVE ⁸⁾ nicht liefern, wonach bei der Keimung der amygdalinfreien Mandelvarietät, sowohl im Dunklen, als im Licht, mit dem Beginn der Entwicklung in Stengel und Wurzel geringe Mengen von Blausäure und Emulsin mit Blausäure abspaltenden Stoffen auftreten. Bei der Keimung von bitterem Amygdalussamen findet übrigens wiederholten Beobachtungen zufolge, auch nach SOAVE, eine Emulsinwirkung auf das vorhandene Amygdalin gewiß statt; dieselbe hört jedoch späterhin ganz auf.

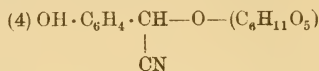
1) A. JORISSEN, Bull. Ac. Roy. Belg. (3), Tome V, p. 704; Tome VII, p. 736; Ber. chem. Ges., Bd. XVII, Ref. p. 485 (1884). — 2) Vgl. STEVENS u. JUDY, Pharm. Rundschau, Bd. XIII, p. 204 (1895); DOHME u. ENGELHARDT, ibid., p. 260; ibid., 1896, p. 13; STEVENS, Just Jahresber., 1896; Bd. II, p. 472. — 3) GR. COOLEY, Just bot. Jahresber., 1897, Bd. II, p. 24. — 4) LEONARD, Journ. pharm. chim. (4), Tome XXV, p. 201 (1877). — 5) ED. u. EM. TUMA, Chem. Centr., 1893, Bd. I, p. 260. — 6) E. VERSCHAFFELT, Kgl. Akad. Amsterdam, 25. Juni 1902. — 7) A. J. VAN DER VEN, Nederl. Tijdschr. Pharm., Bd. X, p. 239 (1898). — 8) M. SOAVE, Nuov. giorn. botan. Ital., Vol. VI, p. 219 (1899); Chem. Centr., 1899, Bd. I, p. 206.

Noch viel weniger als über das Rosaceenamygdalin ist bezüglich der amygdalinartigen Stoffe in anderen Pflanzen bekannt, von denen nicht einmal sicher steht, inwiefern sie wirklich mit dem Amygdalin etwas zu tun haben. Ausdrückliche Angaben über reichliches Vorkommen von Amygdalin stammen von GRESHOFF¹⁾ bezüglich der javanischen Asclepiades *Gynemna latifolium* Wall. (die aber nach ROMBURGH kein Emulsin enthalten soll!), und bezüglich der Rinden von *Pygium parviflorum* T. u. B. und *latifolium* Miq. Blausäure und Benzaldehyd, die Spaltungsprodukte des Amygdalins, sind ebenfalls aus einer Reihe von Vorkommnissen bekannt. Benzaldehyd gab TREUB²⁾ von den Blättern des *Homalium tomentosum* Bth. und zweier *Memecylouarten* an. Die Mehrdeutigkeit der letztgenannten Befunde gilt in noch höherem Grade von Blausäure, die man außerordentlich verbreitet in verschiedenen Pflanzen fand, ohne daß bestimmte Beziehungen zu Amygdalin oder einem verwandten Glykosid sich ergeben hätten. JORISSEN³⁾ wies Cyanwasserstoffsäure im Destillate aus *Ribes*, *Arum*, *Aquilegia*, *Glyceria* und anderen Pflanzen nach; viel Blausäure, aber kein Amygdalin enthalten nach ROMBURGH die Kolben tropischer Aroideen: *Lasia Zollingeri*, auch die Blätter bei *Cyrtosperma Mercurii*; durch TREUBs spätere Untersuchungen wohlbekannt ist der reichliche Blausäuregehalt in allen Teilen der Flacourtiaceengattungen *Pangium* und *Hydnocarpus*. TREUB gab Blausäure auch an von den Blättern einiger Passifloren, *Tacsonia*-, *Plectroniaarten*, und *Prunus javanica* Miq. POLECK⁴⁾ fand Blausäure nebst Benzaldehyd in *Schleicheria trijuga*. Beim Lagern entwickeln nach ROMBURGH⁵⁾ noch manche andere Arten Blausäure, so *Indigofera galegioides*, *Hevea* und *Manihot*; bei *Indigoferablättern* ließ sich auch Benzaldehyd nachweisen. Das Vorkommen von Blausäure in den stärkereichen *Manihotknollen* ist ferner durch die Beobachtungen von EWELL und WILEY⁶⁾ und GUIGNARD⁷⁾ näher bekannt geworden. Das Destillat aus den Knollen lieferte 0,015 Proz. Blausäure. Amygdalin konnte GUIGNARD nicht finden. Wohl ist aber ein amygdalinspaltendes Enzym zugegen, welches im Inhalte der Milchröhren vorzukommen scheint. Einschlägige Beobachtungen sammelte bezüglich verschiedener Pflanzen sodann HÉBERT⁸⁾, und schließlich sei erwähnt, daß BRUYNING und VAN HARST⁹⁾ aus *Viciasamen* Blausäure gewonnen.

In neuerer Zeit hat man, besonders durch die schönen Untersuchungen von DUNSTAN und HENRY mehrere Blausäure liefernde Glykoside kennen gelernt, von denen das durch DUNSTAN und HENRY¹⁰⁾ in jungen Pflanzen von *Sorghum vulgare* aufgefundene Dhurrin nähere Beziehungen zum Amygdalin erkennen läßt. Neben dem gut kristallisierbaren Dhurrin $C_{14}H_{17}NO_7$ kommt in den jungen Sorghumpflanzen auch ein auf dieses Glykosid wirksames, anscheinend mit dem Mandel-emulsin nach DUNSTAN identisches Enzym vor, welches ebenso wie ver-

1) GRESHOFF, *Annal. Buitenzorg*, Tome IX; *Ber. chem. Ges.*, Bd. XXIII, p. 3527 (1890). — 2) TREUB, *Verslag s'Lands Plantentuin*, 1897. — 3) JORISSEN, *Bull. Ac. roy. Belg.* (3), Tome VII, p. 256 (1884). — 4) POLECK, *Pharm. Zig.*, 1891, p. 314. — 5) P. VAN ROMBURGH, *Chem. Centr.*, 1893, Bd. II, p. 93. — 6) E. EWELL u. H. W. WILEY, *Americ. chem. journ.*, Vol. XV, p. 285 (1893). — 7) L. GUIGNARD, *Bull. soc. bot.*, Tome XLII, p. 103 (1895). Vgl. auch die Angaben von G. HEYL, *Just bot. Jahresber.*, 1902, Bd. II, p. 28 und LEUSCHER, *ibid.*, p. 36. — 8) A. HÉBERT, *Bull. soc. chim.* (3), Tome XIX, p. 310 (1898). — 9) F. F. BRUYNING jun. u. J. VAN HARST, *Rec. trav. chim. Pays-B.*, Tome XLIII, p. 468 (1899). — 10) W. R. DUNSTAN u. T. A. HENRY, *Chem. News*, Vol. LXXXV, p. 301 (1902).

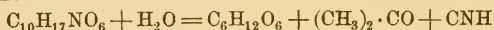
dünnte Säuren oder Emulsin das Sorhumglykosid in Traubenzucker, Blausäure und p-Oxybenzaldehyd spaltet. Alkalien verseifen das Glykosid zu Dhurrinsäure, welche bei der Säurehydrolyse p-Oxymandelsäure liefert. Man kann demnach dem Dhurrin als Konstitutionsschema



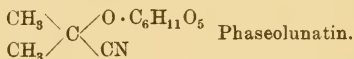
geben. Es hat im Gegensatze zum Amygdalin nicht Maltose, sondern d-Glukose als Kohlenhydratpaarling.

Nach SLADE¹⁾ scheint im amerikanischen Sorhum (DUNSTAN und HENRY untersuchten die Pflanze aus Ägypten) ein vom Dhurrin verschiedenes Glykosid vorzukommen, welches aber gleichfalls Blausäure durch Enzymhydrolyse liefert. Hingegen kommt Dhurrin in einigen Panicumarten vor [BRÜNNICH²⁾].

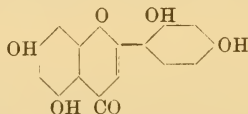
In den Samen von Phaseolus lunatus fanden DUNSTAN und HENRY³⁾ ein weiteres Blausäure lieferndes Glykosid, das Phaseolunatin, Kristalle der Zusammensetzung $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{NO}_6$. Durch ein im Samen enthaltenes Enzym, welches die genannten Autoren mit Mandelemulsin identifizieren, sowie durch Emulsin oder verdünnte Säuren zerfällt das Glykosid in Dextrose, Blausäure und Aceton:



Verseifung mit Alkalien liefert Ammoniak und Phaseolunatinsäure: $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_8$; letztere läßt sich durch verdünnte Säuren in Dextrose und α -Oxyisobuttersäure spalten. Demnach ist das Phaseolunatin als Dextrose-Acetoncyanhydrinester aufzufassen:



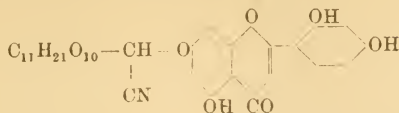
In wie mannigfaltiger Weise Blausäure aus Glykosiden abgespalten werden kann, lehren ferner die Untersuchungen von DUNSTAN und HENRY⁴⁾ über das Blausäure liefernde Glykosid von Lotus arabicus, das Lotusin. Dieses Glykosid ist in den grünen Teilen der Pflanze vorhanden, und wird begleitet von einem Enzym, der Lotase, welche das Lotusin, einen gelben kristallinischen Stoff der Zusammensetzung $\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{NO}_{16}$ ebenso wie verdünnte Säuren spaltet in 2 Moleküle Traubenzucker, Blausäure und Lotoflavin $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_6$. Alkaliverseifung liefert neben Ammoniak Lotusinsäure $\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{O}_{18}$; letztere zerfällt in der Säurehydrolyse in Traubenzucker, Heptoglukon-(Dextrosekarbon)säure und Lotoflavin. Das mit dem Luteolin und Fisetin isomere Lotoflavin ist aufzufassen als ein phenyliertes Phenyl- γ -pyron von der Konstitution:



1) H. B. SLADE, Journ. Americ. chem. soc., Vol. XXV, p. 55 (1903). — 2) J. C. BRÜNNICH, Journ. Chem. Soc., 1903, p. 788. — 3) DUNSTAN u. HENRY, Proc. roy. soc. London, Vol. LXXII, p. 285 (1903). Über die Physiologie des Phaseolunatin handelt die während des Druckes dieses Werkes erschienene Arbeit von M. TREUB, Ann. Jard. Buitenzorg, Tome XIX, p. 86 (1904). — 4) DUNSTAN u. HENRY, Proc. roy. soc. London, Vol. LXVIII, p. 374 (1901); Chem. News, Vol. LXXXI, p. 301 (1900); Bd. LXXXIV, p. 26 (1901); Phil. Trans. roy. soc., Vol. CCV, p. 515 (1901).

Die Zuckerreste entsprechen einem Maltoserest.

Man kann nach DUNSTAN und HENRY daher das Lotusin als Loto-flavinester des Maltosecyanhydrins bezeichnen:



Noch sehr wenig erforscht ist das von JORISSEN¹⁾ entdeckte Linamarin aus den Samen von *Linum usitatissimum*, auch in den krautigen Stengeln von *Linum usitatissimum* und *perenne* während der Blütezeit vorhanden. Vom Amygdalin ist die Substanz den vorliegenden Angaben zufolge jedenfalls verschieden, da neben Traubenzucker und Blausäure kein Benzaldehyd bei der Spaltung auftritt. Die Ausbeute betrug aus Keimpflänzchen von *Linum* etwa 1,5 Proz.; die Substanz ist kristallisierbar, eine Formel wurde aber nicht aufgestellt.

Nach JORISSEN soll aus jungen Keimpflänzchen von *Linum* bedeutend mehr Blausäure zu gewinnen sein, als aus ungekeimten Leinsamen, und auch am Lichte soll eine erheblich stärkere Blausäurebildung erfolgen, als im Dunkeln. Die Schlüsse, welche JORISSEN auf die Bedeutung des Glykosides zog und welche auf eine Analogie mit Aminosäuren (Asparagin) hinauslaufen, können wohl kaum acceptiert werden.

Auch das von POWER und GORNALL²⁾ in den Samen von *Gynocardia odorata* (R. Br.) aufgefundene Blausäure absplaltende Glykosid Gynocardin ist in seiner Konstitution noch unbekannt.

Die ganze Blausäurefrage bedarf eines gründlichen umfassenden Studiums, da es sich unstreitig um physiologisch wichtige Stoffwechselvorgänge handelt, und die Bildung cyanhydrin- oder nitrilartiger Substanzen möglicherweise im Chemismus der Zelle eine bedeutungsvolle Rolle spielt³⁾.

Siebenundvierzigstes Kapitel: Pyridin- und Chinolinbasen im Pflanzenreiche.

§ 1.

Allgemeine Orientierung.

Dem Pflanzenreiche durchaus eigentümlich und ohne Analogie im tierischen Stoffwechsel ist das Vorkommen einer bedeutenden Zahl heterocyklischer Stickstoffverbindungen, welche sich vom Pyridin, Chinolin, Isochinolin ableiten lassen, und sämtlich ausgeprägt basischen Charakter

1) A. JORISSEN, Bull. acad. Belg. (3), Tome VII, No. 6 (1884); *ibid.*, p. 256; JORISSEN u. HAIRS, *ibid.* (3), Tome XIV (1887); Tome XXI, p. 529 (1891). Die Existenz des Linamarin wurde von VAN DE DEN, Dissert. Dordrecht, 1898 in Abrede gestellt; es sind jedoch nach Untersuchungen von Dr. CAM. HOFFMEISTER (mündliche Mitteilungen) die Befunde JORISSENS tatsächlich richtig (1901). — 2) F. B. POWER u. FR. H. GORNALL, Proceed. Chem. Soc., Vol. XX, p. 137 (1904). — 3) TREUB (l. c., 1904) hat diesbezüglich sehr weitgehende theoretische Ansichten geäußert, welche hier leider nicht mehr verarbeitet werden konnten.

besitzen. Sie bilden die Hauptmasse jener Pflanzenstoffe, welche man gemeinlich als „Pflanzenalkaloide“ bezeichnet. So viel derzeit bekannt, sind diese Basen, die fast stets nur in geringer Menge vorkommen, keine im Stoffwechsel regelmäßig gebildeten Substanzen. Sie finden sich zwar über fast alle Gruppen des Pflanzenreiches verbreitet, fehlen auch den Pilzen nicht gänzlich (Ergotin des *Claviceps sclerotium*), sind im Reiche der Algen und bei den Moosen allerdings noch nicht nachgewiesen, kommen aber sporadisch auch bei Farnepflanzen und Gymnospermen vor. Die Monokotyledonen sind entschieden seltener alkaloidhaltig als die Dikotylen. Unter den Gruppen der Dikotyledonen sind es besonders die Ordnungen der Ranales (Ranunculaceae, Berberidaceae, Menispermaceae), der Rhoeadales (Papaveraceae, Fumariaceae), vor allem aber sympetale Ordnungen: die Contortae (Loganiaceae, Apocynaceae, Asclepiadaceae), die Tubiflorae und Rubiaceae, welche durch Häufigkeit und Mannigfaltigkeit an Pyridino- und Chinolinbasen hervorragen. Zahlreiche vereinzelte Gruppen bieten zerstreute Vorkommnisse von Alkaloiden. Vielleicht kann man aus der oft sporadischen Verbreitung dieser Basen und der Inkonstanz ihres Auftretens bei naheverwandten Pflanzen auf Prozesse schließen, welche nicht jedem Zellprotoplasma eigen sind, sondern mehr sekundärer Natur sind; doch ist bei derartigen Schlüssen große Vorsicht geboten.

So wenig wir auch heute über die Konstitution der meisten Pflanzenalkaloide orientiert sind, so scheint es sich herauszustellen, daß sehr häufig die systematische Verwandtschaft alkaloidführender Pflanzen sich in einer chemischen Verwandtschaft der betreffenden Basen äußert. Es sei erinnert an das häufige Vorkommen von Berberin und seiner Verwandten bei den Ranales und Rhoeadales, an die nahen Beziehungen der einzelnen Alkaloide bei den Solanaceen, Cinchonaeen, Strychnosarten usw. Es ist ein durchaus beachtenswertes Prinzip, bei der chemischen Erforschung der Konstitution chemisch unbekannter Basen die Alkaloide nahe verwandter Pflanzen als erste orientierende Anhaltspunkte zu benutzen. Sehr oft führt dieselbe Pflanzenspecies eine ganze Gruppe einander nahestehender Basen gemeinsam, wie die bekannten Beispiele des Papavermilchsaftes und der Cinchonarinden zeigen.

Die erste Pflanzenbase, deren Eigenschaften man genauer kennen lernte, war das Morphin, welches F. W. SERTÜNER¹⁾, Apotheker zu Eimbeck in Hannover, aus Opium rein dargestellt hat, worüber er 1805 zuerst berichtete. Er beschrieb das „Morphium“ direkt als eine „neue salzfähige Grundlage“, verglich sie mit anorganischen Alkalien und bezog ihre chemische Natur auf die Ähnlichkeit mit Ammoniak. Diese Entdeckung lenkte sehr bald die Aufmerksamkeit der damals führenden Chemiker Frankreichs auf sich, und 1817 folgte darauf die Auffindung des Narkotins durch ROBQUET²⁾, 1818 die Entdeckung des Strychnins und sodann auch des Brucins durch PELLETIER und CAVENTOU, 1820 die

1) F. SERTÜNER, Trommsdorff Journ. Pharm., Bd. XIII, p. 1 u. 234; Bd. XIV, p. 1 u. 47; Bd. XX, p. 1 u. 99. Ferner: Über das Morphem, eine neue salzfähige Grundlage und die Mekonsäure als Hauptbestandteile des Opiums (1817). Auch Gilberts Annal., Bd. LV, p. 56 (1817). DEROSE, Ann. chim. phys., Tome XLV, p. 257 (1803) hatte vielleicht die Substanz schon in Händen gehabt, ohne ihre Eigenschaften zu erkennen. Zur Geschichte der ersten Entdeckungen: BEZZELIUS' Jahrbuch., Bd. I, p. 94 (1822). — 2) ROBQUET, Ann. chim. phys. (2), Bd. V, p. 575 (1817).

Darstellung von Chinin und Cinchonin u. s. f., so daß DUMAS und PELLETIER¹⁾ vier Jahre später bereits über Darstellung und Elementaranalyse von 9 wohlcharakterisierten Pflanzenbasen berichten konnten, und CANDOLLE²⁾ 1830 die Zahl der „Pflanzenalkalien“ auf 24 bezifferte. Die Bezeichnung „Alkaloide“ wurde schon 1819 von MEISSNER³⁾ und von BONASTRE⁴⁾ verwendet, scheint sich aber erst seit den Arbeiten von HENRY und PLISSON⁵⁾ eingebürgert zu haben. Die Zahl der bekannten Pflanzenbasen hat heute die Zahl von 200 weit überschritten.

LIEBIG⁶⁾, welcher die elementare Zusammensetzung der damals bekannten Alkaloide nach genauen Methoden feststellte, war der Meinung, daß es sich in den Pflanzenbasen um Ammoniak handle, in welchem ein H-Atom durch ein organisches Radikal ersetzt sei. Die glänzenden Arbeiten von WURTZ⁷⁾ und HOFMANN⁸⁾ über die Bildungsweise der primären, sekundären und tertiären Amine sowie der Ammoniumbasen befestigte diese Art der Anschauung, nachdem es sich zeigen ließ, daß

sich die meisten Alkaloide wie tertiäre Basen der Form $N \begin{matrix} \swarrow R_1 \\ \searrow R_2 \\ \searrow R_3 \end{matrix}$ ver-

halten. Einen Umschwung bahnte aber schon zu dieser Zeit die Entdeckung von GERHARDT⁹⁾ an, daß bei der Destillation von Chinolin mit Ätzkali eine Base C_9H_7N entsteht, die er „Quinoleine“ nannte, und LIEBIG¹⁰⁾ zeigte, daß dieses Chinolin (wie die Base heute heißt) identisch ist mit dem schon 1834 von RUNGE¹¹⁾ aus dem Steinkohlendestillate dargestellten „Leukol“. In dieselbe Zeit fällt auch die Entdeckung des Pyridins und der verwandten Basen in den trockenen Destillationsprodukten von Knochen durch ANDERSON¹²⁾, dessen Arbeiten sich an die älteren interessanten Beobachtungen von UNVERDORPEN¹³⁾ anschlossen. In der Folge wurde Pyridin als Produkt der Destillation zahlreicher Alkaloide mit Ätzkali erhalten, und es wurde infolgedessen mehrfach [z. B. von KÖNIGS¹⁴⁾] der Versuch gemacht, die Alkaloide direkt als von Pyridin abzuleitende Pflanzenstoffe zu definieren. Es dürfte jedoch in Anlehnung an den älteren freieren Sprachgebrauch, wie bei WURTZ und anderen älteren Chemikern, empfehlenswerter sein, die Bezeichnung „Alkaloid“ ähnlich wie „Zucker“, „Eiweiß“ nicht als streng wissenschaftlichen Gruppenbegriff umzuformen, sondern allgemein für Pflanzenstoffe basischer Natur zu gebrauchen. In neuerer Zeit hat die Alkaloidchemie eine wichtige Förderung dadurch erfahren, daß man das von HOOGE-

1) DUMAS u. PELLETIER, Ann. chim. phys. (2), Vol. XXIV, p. 163 (1823). — 2) CANDOLLE, Physiologie (1833), Bd. I, p. 315. — 3) MEISSNER, Schweigg. Journ., Bd. XXV, p. 381 (1819). — 4) BONASTRE, Journ. pharm., Vol. X, p. 118 (1824). — 5) HENRY F. u. PLISSON, Ann. chim. phys. (2), Tome XXXV, p. 187 (1827). — 6) LIEBIG, Pogg. Ann., Bd. XXI, p. 1 (1821); Ann. chim. phys. (2), Tome XLVII, p. 147 (1831). Ferner CH. MATTEUCCI, ibid. (2), Tome LV, p. 317 (1834); REGNAULT, ibid., Tome LXVIII, p. 113 (1838). — 7) AD. WURTZ, Ann. chim. phys. (3), Tome XXX, p. 443 (1850). — 8) A. W. HOFMANN, Ann. chim. phys. (3), Tome XXX, p. 87 (1850). — 9) GERHARDT, Lieb. Ann., Bd. XLII, p. 511; Bd. XLIV, p. 279 (1843). — 10) LIEBIG, Journ. prakt. Chem., Bd. XXXIV, p. 384 (1845). — 11) F. RUNGE, Pogg. Ann., Bd. XXXI, p. 65 (1834). — 12) TH. ANDERSON, Journ. prakt. Chem., Bd. XLV, p. 153 (1848); Lieb. Ann., Bd. LXXX, p. 44 (1851); Ann. chim. phys. (3), Tome XXXIV, p. 332 (1852); Lieb. Ann., Bd. CV, p. 335 (1858). — 13) O. UNVERDORPEN, Pogg. Ann., Bd. VIII, p. 253 (1826); Bd. XI, p. 59 (1827). — 14) W. KÖNIGS Studien über die Alkaloide, München 1880; WISCHNEGRADSKY, Ber. chem. Ges., Bd. XIII, p. 367 (1880).

WERFF und VAN DORP¹⁾ 1885 entdeckte Isochinolin als Muttersubstanz einer Reihe von Alkaloiden nachwies, und es wahrscheinlich machte, daß die Basen der Morphingruppe einen phenanthrenartigen Kern enthalten dürften; endlich zeigte es sich, daß manche Basen, wie das Hygrin, überhaupt keinen Pyridinring enthalten, sondern Pyrrolderivate sind.

Wesentlichen Aufschwung brachten der Chemie der Alkaloide in den letzten Dezennien die zahlreichen erfolgekrönten Versuche, Synthesen der natürlich vorkommenden Basen zu bewerkstelligen; davon war die erste die gelungene Synthese des natürlichen Coniins durch LADENBURG²⁾ (1886).

In der Einteilung der Alkaloide hat man sich in neuester Zeit mit Recht davon abgewendet, ein rein chemisches System zu befolgen, sondern reiht in den letzten Zusammenstellungen, worunter jene von PICTET und WOLFFENSTEIN³⁾, von BRÜHL⁴⁾, und von J. SCHMIDT⁵⁾ namhaft gemacht seien, meist die Basen nach einem botanischen System aneinander an. Auch hier möge in der speziellen Darlegung der Biochemie der einzelnen Basen von diesem Prinzip Gebrauch gemacht werden, woran die Aussonderung der auf einige Pflanzengruppen beschränkten Basen der „Chinolingruppe“, „Isochinolingruppe“ und „Morpholin- oder Phenanthrengruppe“ nicht viel ändert.

§ 2.

Darstellung, Nachweis und Vorkommen von Alkaloiden.

Allgemeine Regeln für die Darstellung von Alkaloiden aus Pflanzenorganen lassen sich nicht geben, und oft sind die Schwierigkeiten, in speziellen Fällen Alkaloide nachzuweisen, keine geringen. Gewisse flüchtige Basen, wie das Coniin und Nikotin, lassen sich aus dem mit Alkali digerierten Material im Wasserdampfstrom abdestillieren und im Destillate leicht nachweisen. Eine Reihe von Basen, wie Morphin, Thebain, können an charakteristischen Sublimaten erkannt werden, da sie unzersetzt sublimierbar sind⁶⁾. Im Wasserextrakte der Pflanzenteile finden sich wohl die meisten Alkaloide, wo ihre Existenz durch Niederschläge mit Phosphorwolframsäure, Phosphormolybdänsäure in saurer Lösung, und anderen „Alkaloidreagentien“, sowie durch den bitteren Geschmack und die toxischen Eigenschaften häufig vermutet werden kann. Man gewinnt häufig Alkaloide ziemlich rein, wenn man das Material mit schwach angesäuertem Wasser erschöpft, das Extrakt neutralisiert, einengt, und nach vorherigem Zusatz von Alkali mit Äther ausschüttelt. Besonders hat sich Chloroform als Extraktionsmittel bewährt, da sich die meisten Alkaloide darin am besten lösen; andere

1) S. HOOGWERFF u. W. A. VAN DORP, Rec. trav. chim. Pays-Bas, Tome IV, p. 125 (1885). Synthesen des Isochinolin: S. GABRIEL, Ber. chem. Ges., Bd. XIX, p. 1653 (1886); C. POMERANZ, Mon. Chem., Bd. XV, p. 299 (1894). — 2) LADENBURG, Ber. chem. Ges., Bd. XXII, p. 1403 (1889). — 3) A. PICTET, Die Pflanzenalkaloide. In deutscher Bearbeitung von R. WOLFFENSTEIN (1900). — 4) BRÜHL, HJELT u. ASCHAN, Die Pflanzenalkaloide (1900); Sep. aus ROSCOE SCHORLEMMER, Lehrbuch d. organ. Chem., Bd. VIII. — 5) J. SCHMIDT, Über die Erforschung d. Konstitut. u. die Versuche zur Synthese d. Pflanzenalkaloide (1900). — 6) Vgl. hierzu W. BLYTH, Journ. pharm. chim. (4), Tome XXIX, p. 105 (1879).

Lösungsmittel sind nicht so allgemein anwendbar¹⁾. Eine von BECKURTS und MÜLLER²⁾ ermittelte Löslichkeitstabelle für eine Reihe wichtiger Alkaloide sei auszugsweise wiedergegeben. (1 Teil Alkaloid löslich in x Teilen.)

	Äther	Benzol	Chloroform	Petrol- äther	Tetrachlor- kohlenst.	Wasser
Akonitin	69,4	unter 1+1	unter 1+1	4727,9	50,2	1845,7
Atropin	45,3	25,05	1,47	1211,7	151,2	56,1
Brucein	133,5	90,1	unter 1+1	1140,5	1286,4	1775,8
Chininidin	128,8	40,8	„ 1+1	4155,3	177,0	4943,0
Chininhydrat	61,7	486,9	„ 1+1	9750,7	491,6	174,2
Cinchonidin	474,5	1010,2	10,75	2103,1	1967,0	3918,8
Cinchonin	1000,8	1833,8	143,3	2985,9	2770,1	4182,6
Cocain	8,62	1,0	unter 1+1	42,2	unt. 1+1	563,3
Colchicin	796,2	106,5	„ 1+1	1737,1	829,6	10,4
Hydrastin	197,3	11,25	„ 1+1	1366,1	810,9	30000
Hyoscyamin	49,5	130,0	„ 1+1	1018,8	1722,7	281,5
Morphin	7632,1	1599,1	1525,5	1170,7	6396,4	3522,8
Strychnin	2317,4	129,9	unter 1+1	10715,5	632,0	4804,2

Doch ist Chloroform wie Tetrachlorkohlenstoff nicht immer ein ganz indifferentes Agens.

Von physikalischen Eigenschaften der Alkaloide hat sich als sehr wichtig die optische Aktivität der natürlichen Pflanzenbasen erwiesen, welche BOUCHARDAT³⁾ bereits studiert hatte. In neuester Zeit haben DOBBIE und LAUDER⁴⁾ die Aufmerksamkeit darauf gelenkt, daß auch die Untersuchung der Absorptionsspektren bei den Alkaloiden eine große Bedeutung besitzen kann zur Feststellung von Konstitution und Verwandtschaft. Versuche, die für die einzelnen Alkaloide charakteristischen Brechungsindices mit Hilfe einer mikroskopischen Methode zu ermitteln, rühren von KLEY⁵⁾ her.

Die Lokalisation des natürlichen Vorkommens der Alkaloide in den Pflanzen bietet die größte Mannigfaltigkeit. Wie es Pflanzen gibt, in denen wohl kein Organ alkaloidfrei genannt werden kann, so ist in anderen Fällen der Alkaloidgehalt auf den Samen, die Rinde, auf unterirdische Reservestoffbehälter beschränkt. Zur Konstatierung des Vorkommens der Alkaloide in den Geweben hat man große Sorgfalt darauf verwendet, mikroskopische Methoden zum Nachweise der Alkaloide überhaupt, sowie einzelner spezieller Alkaloide ausfindig zu machen. Jedenfalls sind aber die Schwierigkeiten dieser Methodik noch lange nicht überwunden, und man kann bezüglich der Leistungsfähigkeit dieser Alkaloidproben geteilter Ansicht sein. Insbesondere waren die älteren Untersuchungen, wie jene von LINDT⁶⁾, sicher mit Fehlern behaftet, welche zu falschen Schlußfolgerungen, wie zur Annahme der Lokalisation

1) Über Löslichkeit und Extraktion von Alkaloiden vgl. u. a. A. LÖSCH, Chem. Centr., 1879, p. 812; A. H. LAFEAN, Just bot. Jahresber., 1881, Bd. I, p. 69 (Alkohol); E. SPRINGER, Pharm. Ztg., Bd. XLVII, p. 82; Apoth.-Ztg., Bd. XVII, p. 225 (1902); GORDIN, Arch. Pharm., Bd. CCXXXIX, p. 214 (1901); PROELSS, Apoth.-Ztg., Bd. XVI, p. 434 (1901); C. KIPPENBERGER, Zeitschr. analyt. Chem., Bd. XXXIX, p. 290 (1900). — 2) H. BECKURTS u. W. MÜLLER, Apoth.-Ztg., Bd. XVIII, p. 208 (1903). — 3) BOUCHARDAT, Ann. chim. phys. (3), Tome IX, p. 213 (1843). — 4) J. DOBBIE u. A. LAUDER, Proc. chem. soc., Vol. XIX, p. 7 (1903). — 5) P. KLEY, Rec. trav. chim. Pays-Bas, Tome XXII, p. 367 (1904). — 6) O. LINDT, Zeitschr. wiss. Mikr., Bd. I, p. 237 (1884). Die übrige ältere Literatur über mikroskopischen Alkaloidnachweis ist in der folgend zitierten Arbeit ERRERAS zu sehen.

der Strychnosbasen in den Zellmembranen des Samennährgewebes, führten. ERRERA, MAISTRIAU und G. CLAUTRIAU¹⁾ berichteten über gelungene Versuche, die Alkaloide durch mikroskopische Niederschläge in den Zellen mittelst Jodjodkalium nachzuweisen. Doch hat sich auch diese Methode in den Händen von BARTH²⁾ als nicht ganz zuverlässig erwiesen und CLAUTRIAU³⁾ räumte späterhin ein, daß Irrungen bei dieser Methode möglich seien und man Kontrollproben zu Hilfe nehmen solle; ERRERA⁴⁾ empfahl, als Vergleichsobjekte Schnitte zu untersuchen, denen durch Behandlung mit weinsaurem Alkohol die Alkaloide vor der Fällung mit Jodjodkali entzogen worden sind. Besonders negative Resultate sind bei der Jodjodkaliummethode gänzlich unverwertbar, da manche Basen durch das Reagens überhaupt nicht gefällt werden. Außerdem sind Täuschungen über die Menge des vorhandenen Alkaloides oft möglich. Einige spezielle mikrochemische Alkaloidreaktionen hat später MOLISCH⁵⁾ angegeben. In bestimmten Fällen erzielte BARTH gute Erfolge mit der Einwirkung von Jod, Brom, Salzsäure, Salpetersäure in Dampfform auf die Schnitte. Jod und Brom geben öfters gut kristallisierende Substitutions- oder Additionsprodukte. Die Alkaloidfällungsreagentien allein waren selten erfolgreich zu verwenden; auch die Modifikation, im Alkaloidniederschlag das Metall (Hg, Au, Pt) durch H_2S nachzuweisen, bewährte sich nicht sehr. In manchen Fällen, wie in dem Pfeffersamen, kann man das Alkaloid allerdings direkt leicht kristallinisch nachweisen. In neuester Zeit hat sich Pozzi-Escot⁶⁾ sehr eingehend mit dem mikroskopischen Aussehen der Alkaloidniederschläge befaßt, ohne jedoch zu praktisch befriedigenden Resultaten kommen zu können. Auch VADAM⁷⁾ hat zahlreiche Beobachtungen in dieser Richtung gesammelt. Daß man in manchen Fällen das ERRERASche Verfahren mit Jodjodkalium mit Vorteil anwenden kann, zeigen die Erfahrungen von FELDHAUS⁸⁾ über die Daturabasen.

Überhaupt wird man in jedem Falle das geeignete Verfahren erst aufsuchen müssen, und der Erfolg wird sowohl von der Eigenart des Materials als von der Alkaloidspecies sehr beeinflusst. Alle die genannten Verfahren sind aber nur qualitativ; für physiologische Untersuchungen über Vorkommen und biologische Bedeutung der einzelnen Alkaloide reichen dieselben ohne Beziehung quantitativer Methoden in keiner Weise aus. Leider sind in der bisherigen Literatur Arbeiten, welche sich quantitativer Alkaloidbestimmungsmethoden bedienen, noch recht spärlich. Vor allem bedürfen die schönen Untersuchungen von LOTSY⁹⁾ über die Cinchonabasen einer Ergänzung durch quantitative Methoden; FELDHAUS hat bei seinen Studien über die Physiologie der Datura-Alkaloide sich bereits quantitativer Methoden bedient. Von Vorteil werden Modifikationen der bei der Physiologie des Koffeins ge-

1) L. ERRERA, MAISTRIAU u. CLAUTRIAU, Localisation et signification des alcaloides, Bruxelles 1887. — 2) H. BARTH, Bot. Centr., Bd. LXXV, p. 225 (1898); Arch. Pharm., Bd. CCXXXVI, Heft 5 (1898). — 3) G. CLAUTRIAU, Nature et signification des alcaloides végétaux, Bruxelles 1900, p. 36. — 4) ERRERA, Annal. soc. belg. microsc., Tome XIII, p. 73 (1889). — 5) H. MOLISCH, Grundriß einer Histochemie der pflanzlichen Genußmittel, Jena 1891. — 6) E. Pozzi Escot, Compt. rend., Tome CXXXI, p. 1062 (1901); Tome CXXXII, p. 920, 1062 (1901); Chem. Centr., 1901, Bd. II, p. 744; 1902, Bd. I, p. 1177. — 7) VADAM, Journ. pharm. chim. (6), Tome IV, p. 485 (1896); Tome V, p. 100 (1897). — 8) J. FELDHAUS, Quantit. Untersuch. d. Verteilung des Alkaloides von Datura, Marburg 1903. — 9) LOTSY, Mededeelingen van de Laboratoria der Gouvernements Kina-onderneming, No. I, 1898.

schilderten Methoden von KELLER und BEITTER gewiß auch hier sein¹⁾; dieselben müssen aber für jeden Fall genau angepaßt werden, und ob man das Alkaloid direkt wägen kann, ob Titration mit Säure vorteilhaft ist etc. läßt sich nicht allgemein angeben; die flüchtigen Basen beanspruchen selbstverständlich besondere methodische Maßnahmen. Bei der äußerst verschiedenen Natur der Alkaloide darf man allgemein gültige Regeln für die Methodik nicht erwarten. Da man für derartige Bestimmungen in der Regel keinen großen Materialaufwand nötig hat, lassen sich auch zahlreiche Fragen bezüglich Lokalisation der Alkaloide auf diesem Wege einer Lösung zuführen.

Nach vielfachen Beobachtungen können Alkaloide in allen Teilen der Frucht und des Samens auftreten. Nach BARTH sind die Alkaloide bei Conium in der Fruchtschale, bei Peganum Harmala und Colchicum autumnale in der Samenschale außerhalb der Nährschicht lokalisiert; bei den Solanaceen sollen sie nach BARTH in der Samenschale, in der Nährschichte, und spurenweise in Endosperm und Embryo vorkommen, während in den Untersuchungen von CLAUTRIAU²⁾, MOLLE³⁾, SIM JENSEN⁴⁾ und FELDHAUS übereinstimmend gefunden wurde, daß nur in den obliterierten Schichten der Samenschale bei Atropa, Hyoscyamus und Datura Alkaloid gefunden wird, während alle anderen Teile des Samens alkaloidfrei sind; dieses später alkaloidreiche Gewebe ist im unreifen Samen stark entwickelt und reich an Stärke. Bei Conium fand CLAUTRIAU die Alkaloide lokalisiert in den das Endosperm umgebenden beiden Zelllagen und im Perikarp. Bei Aconitum und Delphinium ist nach CLAUTRIAU das Alkaloid nur im Nährgewebe enthalten; bei Delphinium staphysagria gleichmäßig verteilt, bei Aconitum mehr in den peripheren Schichten. Embryo und Samenschale sind hier alkaloidfrei. Bei Strychnos finden sich die Alkaloide im Zellinhalte des Nährgewebes und des Embryo. Lupinus scheint das Alkaloid nur in den Kötyledonen zu enthalten. Bei den Genisteen ist es nach AUDEMARD⁵⁾ ebenso. Gänzlich alkaloidfrei sind nach CLAUTRIAU die Samen von Papaver und Nicotiana, trotz einiger entgegenstehender Angaben. Die Areca-Alkaloide sind nach BARTH im Endosperm, das Physostigmin im Embryo der Calabarbohne lokalisiert. Das Piperin ist nach MOLISCH nur im Perisperm von Piper nigrum enthalten.

In den Vegetationspunkten der Sprosse sind die Alkaloide oft über alle Zellen verbreitet oder sie häufen sich in der Nähe der Leitbündel an [ERRERA⁶⁾, CLAUTRIAU]. CLAUTRIAU führte auch den Nachweis, daß Daturasamen, denen er die alkaloidführenden Zellschichten genommen hatte, normal keimten und der Embryo eine große Menge Alkaloid im Vegetationspunkt von Sproß und Wurzel enthielt; man kann daraus auf eine Neubildung der Alkaloide im Keimungsprozesse schließen. In den weiter ausgebildeten Teilen der Sprosse pflegen die Alkaloide in den den Leitbündeln nächst gelegenen Parenchymzellen, im Pericykel, auch

1) Über solche Modifikationen u. a. A. B. LYONS, Pharmaceut. Review, Vol. XXI, p. 428 (1903); A. PANCHAUD, Schweiz. Wochenschr. Pharm., Bd. XLI, p. 483 (1903). — 2) G. CLAUTRIAU, Annal. soc. belg. microsc., Tome XVIII (1894), p. 35. Auch ELFSTRAND, Studien öfver alkaloid. lokalisat. Upsala 1895. — 3) TH. MOLLE, Rech. microchim. comparée sur la localisat. des alcaloïdes dans les Solanacées, Bruxelles 1895. Andere ältere Literaturangaben bei CLAUTRIAU, l. c., 1894. — 4) SIM-JENSEN, Beitr. z. bot. Kenntn. v. Hyoscyamus, Stuttgart 1901. — 5) AUDEMARD, Bot. Centr., Bd. XCV, p. 182 (1904). — 6) L. ERRERA, Biolog. Centr., Bd. VII, p. p. 201 (1887). Vgl. auch WILDEMAN, Bull. soc. belg. microsc., Tome XVIII, p. 101 (1892).

in gewissen Bastelementen, aber nie in den Siebröhren, aufzutreten. Nach den Erfahrungen von CLAUTRIAU und MOLISCH¹⁾ sind bei den Papaveraceen die Milchröhren als die alkaloidführenden Organe anzusehen; bei Papaver fand CLAUTRIAU²⁾ Alkaloid noch in der Epidermis, besonders in der Epidermis der grünen Kapseln, schon weniger in jener der Kapselstiele, ganz alkaloidfrei ist die Epidermis der Wurzeln. Auch die Haare zeigen häufig bei verschiedenen Pflanzen Alkaloid im Zellinhalte. Seit ERRERAS Untersuchungen ist häufig hervorgehoben worden, daß die Alkaloide in der Stengelperipherie, im Kollenchym, Rindenparenchym vorzüglich gefunden werden; selbst das junge Holz kann nach MOLLE noch alkaloidführend sein. SIIM-JENSEN fand auch im Stengelmark von Hyoscyamus reichlich Alkaloid. Die älteren Achsenteile enthalten meist viel weniger an Alkaloiden; doch zeigt das Beispiel des Berberin im Holze der Berberisarten, daß selbst im alten Holzteil Alkaloide vorkommen können. Daß in den Chinarinden des Handels die Parenchymzellen als Sitz der Alkaloide zu gelten haben, geht aus den Untersuchungen von PARFENOW³⁾ und TSCHIRCH⁴⁾ hervor.

Für die Wurzeln von Datura hat MOLLE gezeigt, daß sie im jugendlichen Zustande alkaloidreich sind; es soll hier besonders der Holzteil die Basen enthalten. In älteren Wurzeln ist der Alkaloidgehalt meist nicht groß, und die Alkaloide werden in den Markstrahlen, Phellodermzellen und Parenchymzellen der Rinde gefunden; doch ist die alte Wurzel von Punica Granatum, wo ebenfalls die Rinde Sitz der Alkaloide ist, als alkaloidreich bekannt, und zahlreiche andere Objekte des Drogenhandels zeigen ein ähnliches Vorkommen von Alkaloiden. In den Seitenwurzeln von Datura fand FELDHAUS mehr als doppelt soviel Alkaloide (0,25 Proz.) als in der Hauptwurzel (0,10 Proz.).

Daß die Keimblätter oft sehr reich an Alkaloiden sind, wurde bereits erwähnt. In den Laubblättern sind die Basen oft in der Epidermis stark angehäuft, auch in der nächsten Umgebung der Leitbündel, in deren Scheiden, und ferner in Phloëelementen lokalisiert; bei Cinchona fand LOTSY die unmittelbar unterhalb der Epidermis befindliche Zellschicht sehr reich an Alkaloiden. Auch das Mesophyll kann Alkaloide führen. Doch ließ sich für die Solanaceenblätter feststellen, daß die weitaus größte Alkaloidmenge in den Blattnerven sich findet. FELDHAUS bestimmte bei Datura den Alkaloidgehalt im Mesophyll mit 0,48 Proz., in Mittel- und Sekundärnerven 1,39 Proz. und in den Blattstielen derselben Blätter mit 0,69 Proz. Alkaloid. Nach SCHMIDT⁵⁾ enthält auch bei Hyoscyamus das Blattparenchym weniger Alkaloide als die Blattstiele.

Eine Übersicht über den Alkaloidgehalt der verschiedenen Organe von Datura Stramonium läßt sich nach FELDHAUS durch nachstehende Zahlen geben:

Reife Samen	0,33 Proz.	Corolle	0,43 Proz.
Hauptwurzeln	0,10 „	Kelchröhre	0,30 „
Seitenwurzeln	0,25 „	reif. Perikarp	0,082 „
Hauptachse	0,09 „	Placenta d. reif. Frucht	0,28 „
jüngste Sproßzweige	0,36 „	der reife Samen	0,48 „
Blätter	0,39 „	die Keimlinge daraus	0,67 „
Stempel	0,54 „		

1) H. MOLISCH, Stud. üb. Milch- u. Schleimsaft (1901), p. 71. — 2) CLAUTRIAU, Mém. soc. belg. microsc., Tome XII, p. 67 (1888). — 3) PARFENOW, Dissert. Dorpat, 1885. — 4) A. TSCHIRCH, Biolog. Centr., Bd. VII, p. 606 (1887). — 5) E. SCHMIDT, Apoth.-Ztg., 1900, No. 2.

In den Pollenkörnern wurden Alkaloide bisher nicht angegeben.

In den meisten Fällen kommen wohl die Alkaloide gelöst im Zellsafte vor, sowie in Vakuolen des Protoplasmas¹⁾, sobald es sich um Zellen in Lebenstätigkeit handelt. Dort, wo Alkaloide in den wasserarmen ruhenden Zellen des Embryos oder des Nährgewebes ruhender Samen vorkommen, wird möglicherweise eine diffuse Verteilung der Alkaloide im Zellplasma vorliegen, was allerdings noch zu erweisen ist. Sowohl bei der Alkaloidbildung und Lokalisation in der Pflanze, als auch bei Intoxikationen von Tieren durch Alkaloide²⁾ sind Speicherserscheinungen oft sehr auffällig. Für die Milchröhren hat MOLISCH darauf aufmerksam gemacht, daß hohe Alkaloidkonzentrationen ihres Inhaltes anzunehmen sind, und derartige Vorkommnisse liegen auch bei den subepidermalen Zellen der Cinchonablätter nach LORSY vor. Da wir durch OVERTONS Untersuchungen wissen, daß die Alkaloide leicht durch die Plasmahaut passieren und zu den „lipoidlöslichen Stoffen“ gehören, liegt es nahe, daran zu denken, daß auch diese Speicherungsprozesse nach dem Gesetze der Verteilung auf verschiedene Lösungsmittel zu erklären sind, und die Produktion von Substanzen, in denen die Alkaloide sehr gut löslich sind, das wirksame Mittel darstellt, womit das Protoplasma gewisser Zellen die Basen festhält. Daß unter Umständen, besonders in nicht mehr lebensfähigen Zellen, auch die Membranen von Alkaloiden imbibiert sein können, ist vom Berberin bekannt, welches die Zellhäute des Holzes lebhaft gelb färbt. Vielleicht findet sich auch im Strychnosendosperm ein kleiner Teil der Alkaloide von den Zellwänden imbibiert.

Welche Bedeutung der Stereoisomerie der Alkaloide, welche sehr häufig konstatiert werden konnte, in physiologischer Hinsicht zukommt, ist bisher nicht erforscht³⁾; es ist anzunehmen, daß bei Produktion und Speicherung von Alkaloiden die Eigenart, welche sich in den optisch aktiven Modifikationen dieser Stoffe ausprägt, durchaus keine unwesentliche Rolle spielt.

§ 3.

Bedeutung und Entstehung der Alkaloide im pflanzlichen Stoffwechsel.

Die Frage, welche Bedeutung und welche Entstehung den Alkaloiden im pflanzlichen Stoffwechsel zuzuschreiben ist, dürfte durch die in neuester Zeit zutage tretende Neigung, die mikrochemische Methodik durch quantitative Alkaloidbestimmungen zu ersetzen, wesentliche Förderung erfahren. Die Studien über Verteilung der Alkaloide in den Geweben, welche ohnehin oft an Unsicherheit der qualitativ mikrochemischen Reaktionen zu leiden hatten, haben, wie in § 2 dargelegt, zwar eine große Reihe von Tatsachen ergeben, welche jedoch durchaus vieldeutig sind und in keiner Richtung bestimmte Schlußfolgerungen zulassen, da es sich obendrein um ein Gebiet handelt, auf welchem Verallgemeinerungen von besser untersuchten Fällen aus, zu den mißlichen Dingen gehören.

Einige Ansichten lassen sich aber wohl jetzt schon abweisen, was insbesondere von der Meinung gilt, daß die Samenalkaloide Reserve-

1) Vgl. hierzu W. C. STAL, Chem. Centr., 1893, Bd. I, p. 49. — 2) Hierzu u. a. W. STRAUB, Pflüg. Arch., Bd. XCVIII, Heft 5—6 (1903), p. 233. — 3) In toxikologischer Hinsicht vgl. die Untersuchungen von CUSHNY, Journ. of Physiol., 1903.

stoffe, nach Art der Aminosäuren, darstellen. Das reichliche Vorkommen mancher Alkaloide gibt uns keinen Grund zur Annahme, daß eine Wiederverwendung der Stoffe unbedingt erfolgen müsse, wie es MOLISCH vom Piperin vermutete. HECKEL¹⁾ versuchte experimentell darzutun, daß das Eserin bei der Keimung von *Physostigma*, die Alkaloide der *Strychnos nux vomica* und von *Datura* ebenso bei der Keimung verschwinden. CLAUTRIAU²⁾ hat diese Ansichten wohl ausreichend widerlegt und konnte HECKELS Versuchsergebnisse in keinem Falle bestätigen. Daß Versuchsfehler durch Auslaugen der Alkaloide durch die Bodenflüssigkeit leicht unterlaufen können, hat FELDHAUS erwiesen, welcher die von BARTH angegebene successive Verminderung des Alkaloidgehaltes bei der Keimung des Daturasamens auf diese Ursache zurückführen konnte. Bei der Keimung der Samen findet im Gegenteil, soweit bekannt, eine Vermehrung der Alkaloide statt, und CLAUTRIAU'S Versuche, die nach Entfernung der alkaloidhaltigen Schälenschicht von *Datura* eine Neubildung von Alkaloiden in den Vegetationspunkten des Keimlings sicherstellten, zeigen wohl ausreichend die Tatsache einer Alkaloidneubildung im Keimling von *Datura* an; dabei liegt es nahe anzunehmen, daß diese Neubildung auf Kosten des umgesetzten Reserveeiweiß im Samen erfolgt.

Auch die von FELDHAUS gewonnenen Resultate machen es sehr wahrscheinlich, daß das im Keimling von *Datura* vorhandene Alkaloid nicht der Samenschale entstammt, sondern in den Pflänzchen neugebildet wurde. Während der Samenreife von *Datura* sammeln sich nach den Erfahrungen von CLAUTRIAU und von FELDHAUS die Alkaloide allmählich an und erreichen ihre höchste Quantität zur Zeit der Samenreife. Im ganzen erweckt das Auftreten der Alkaloide während der Reifung der Samen und ihr Verhalten bei der Keimung nicht den Eindruck, daß diese Stoffe eine Bedeutung als intermediäre Produkte im Stoffwechsel haben, wenn auch ein definitives Urteil erst gefällt werden kann, sobald Bestimmteres über den Chemismus der Alkaloidentstehung bekannt sein wird. Was das Schicksal der Alkaloide in der Samenschale von *Datura* bei der Keimung anbelangt, so hat FELDHAUS jedenfalls gezeigt, daß die in den Boden gelangenden Samen ihr Alkaloid langsam an die Bodenfeuchtigkeit abgeben. Da das Daturaalkaloid von Bakterien und Pilzen schwer angegriffen wird, vermutet FELDHAUS, daß dieses Umgebensein der Samen von einer alkaloidhaltigen Zone eine Schutzwehr gegen Angriffe von Tieren abgeben kann. Wenn diese biologische Einrichtung auch für diesen einen Fall zugegeben wird, so bleibt dennoch die Bedeutung des großen Alkaloidreichtums vieler Samennährgewebe, welche ihr Alkaloid nicht nach außenhin abgeben, noch ganz unerklärt. CLAUTRIAU³⁾ bemühte sich, durch Untersuchung des Alkaloidgehaltes reifender Mohnkapseln zu eruieren, ob die Alkaloide während der Samenausbildung als Material für die Bildung von Reserveeiweißstoffen dienen. Aus der Tatsache, daß während der Reifung der Frucht und des Samens der Alkaloidgehalt in den Fruchtgeweben abnimmt, kann man jedoch kaum folgern, daß die Alkaloide Material für die Eiweißbildung darstellen; das Resultat ist vielmehr, und der Annahme, daß das Minus an Alkaloiden in der reifen Kapsel mit der Eiweißbildung direkt zusammen-

1) E. HECKEL, *Compt. rend.*, Tome CX, p. 88 (1890). — 2) CLAUTRIAU, *Nature et signification des alcaloïdes végétaux*, Bruxelles 1900. — 3) CLAUTRIAU, *Bull. soc. belg. micr.*, Tome XVIII (1894).

hängt, stehen manche Bedenken im Wege. CLAUTRIUS Meinung, daß die Alkaloide Schutzstoffe darstellen, ist in besonders ausgeprägter Weise durch ERRERA geäußert worden, und man mag in der Tat für diese Anschauung noch relativ die besten Gründe ins Treffen führen können. Dafür wurde unter anderem auch ihre Lokalisation in peripheren Gewebslagen, Haaren, Rinden, in den Milchsäften etc. geltend gemacht. Der Schutz dürfte sich in erster Linie auf Angriffe von Tieren beziehen lassen, doch können Beobachtungen, wie jene von PEIRCE¹⁾, wonach *Cuscuta epilinum* auf den giftigen Euphorbien wohl Haustorien erzeugt, nicht aber zu gedeihen vermag, auch eine Erweiterung des Gedankens auf Schutz gegen pflanzliche Parasiten gestatten: übrigens sind viele Parasiten gegen die Gifte ihrer Nährpflanzen wieder augenscheinlich immun, wie das Vorkommen der *Hemileia* auf *Coffea*, der *Phytophthora* auf *Nicotiana* zeigt. Übrigens ist Immunität gegen Alkaloide auch bei Tieren durchaus keine vereinzelte Erscheinung, wie die Unschädlichkeit des Morphins für Tauben und das Verzehrtwerden der Atropafrüchte durch Vögel und andere Vorkommnisse zeigen.

Die Versuche, eine Abhängigkeit des Alkaloidgehaltes der Blätter verschiedener Pflanzen von verschiedenen äußeren Einflüssen zu finden, haben bisher ebenfalls kein bestimmtes Ergebnis zu Tage gefördert. VOGEL²⁾ hatte behauptet, daß der Einwirkung des Sonnenlichtes bei der Erzeugung der Alkaloide eine Rolle zukommt; doch haben weder die Versuche von CLAUTRIUS noch die Experimente von FELDHAUS einen Unterschied im Alkaloidgehalte von verdunkelten und belichteten Keimpflanzen ergeben, womit allerdings diese komplizierte Frage noch nicht entschieden ist. FELDHAUS konnte auch durch eine ausgiebige Düngung mit Chilisalpeter keine Änderung des normalen Alkaloidgehaltes von *Datura* herbeiführen.

Viel bestimmtere Resultate konnte LOTS³⁾ bezüglich der Alkaloidbildung in den Blättern bei *Cinchona* und *Strychnos*arten sammeln, wie denn überhaupt die vielen alkaloidreichen Gewächse der Tropen für die einschlägigen Untersuchungen das richtige Material liefern. In den Blättern der *Cinchona* ist nach den Untersuchungen von DE VRY und HOWARD kein Chinin oder Cinchonin vorhanden, sondern ein Gemisch nicht kristallisierbarer Alkaloide in der Menge von etwa 0,11 Proz. der Blatttrockensubstanz. Nach LOTSs Ergebnissen wächst die absolute Alkaloidmenge während der Ausbildung der Blätter stetig heran. Auch konnte LOTS an diesem Material deutlich beweisen, daß in der Nacht eine Abnahme des Alkaloidgehaltes der Blätter stattfindet. In abgetrennten Blättern blieb der Alkaloidgehalt sowohl im Licht als bei Lichtentziehung gleich, und dieses Verhältnis wurde selbst durch Darreichung von Zuckerlösung nicht geändert. Bei *Datura* erzielte FELDHAUS nur negative Resultate, die aber nach keiner Richtung beweisend sind, während nach LOTS auch für die javanischen *Strychnos*arten sich die Bedeutung der Blätter als Bildungsstätten der Rinden- (und vielleicht auch Samen)alkaloide wahrscheinlich machen läßt. Als LOTS alkaloidfreie *Cinchona*blätter auf 0,25-proz. NH_4Cl -Lösung schwimmen ließ, konnte er nach einigen Tagen reichliche Gegenwart von Alkaloid in den Blättern nachweisen. Zum definitiven Beweis, daß die Blätter diese

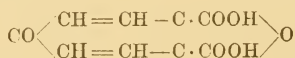
1) G. J. PEIRCE, Ann. of Bot., Vol. VIII, p. 84 (1894). — 2) A. VOGEL, Chem. Centr., 1885, p. 756. — 3) J. P. LOTS, Mededeeling uit 's Lands Plantentuin, Batavia 1899.

Rolle bei der Formierung der Alkaloide besitzen, und die Alkaloide aus den Blättern nach den Rindenteilen und anderen alkaloidführenden Organen der Pflanze auswandern, wobei sie nur bestimmte Umbildungen erfahren, steht allerdings noch die Anwendung quantitativer Methoden aus.

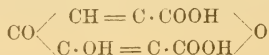
Die Beurteilung der physiologischen Bedeutung der Alkaloide im Stoffwechsel hat ferner in Betracht zu ziehen, daß es bei zwei nahe verwandten Arten in einem Fall zur reichlichen Alkaloidbildung kommen kann, im anderen Falle aber nicht. Selbst bei derselben Pflanzenart kann unter Umständen die Alkaloidbildung ausbleiben. Ein viel zitiertes Beispiel dieser Art ist *Conium maculatum*, welches in Schottland kein Coniin bilden soll [ROCHLEDER¹⁾]. Nach VOGEL²⁾ ist in den Cinchona-exemplaren unserer Gewächshäuser, welche allerdings nur „Wassertriebe“ produzieren, kein Chinin enthalten. Die Bedeutung solcher Befunde ist schwer richtig zu würdigen, da wir nicht wissen, inwiefern das Ausbleiben einer normalen Alkaloidbildung durch unbekannte regulatorische Vorgänge kompensiert wird, zumal wenn es sich um abnorme Lebensverhältnisse, wie z. B. bei Gewächshauspflanzen, handelt. Sollte in bestimmten Fällen die Alkaloidbildung ohne sonstige Alteration der Stoffwechselverhältnisse ausbleiben können, so hätten wir allerdings ein Recht, in Erwägung zu ziehen, ob die Alkaloidbildung zu den unentbehrlichen Vorgängen im Organismus gehören muß.

Vorläufig werden wir an der Meinung festzuhalten haben, daß es sich bei der Formierung von Pyridin- und Chinolinderivaten im pflanzlichen Organismus um sehr heterogene Prozesse handelt, deren Lebhaftigkeit durch reichlichen Umsatz von stickstoffhaltigen Verbindungen, Eiweißstoffen sehr gefördert werden kann, und welche in Organen, welche an der Eiweißneubildung stark beteiligt sind, stark in den Vordergrund treten können, ohne daß sich über den Zusammenhang der Alkaloidbildung mit anderen Stoffwechselvorgängen etwas sagen ließe.

Die Chemie kann uns derzeit über die relative Wahrscheinlichkeit, mit der die verschiedenen Pyridin- und Chinolinsynthesen für die Vorgänge im Pflanzenorganismus in Betracht kommen, nur spärliche oder gar keine sicheren Anhaltspunkte liefern. Wir wissen noch nicht mit Sicherheit, ob im Eiweißmolekül der Pyridinring anzunehmen ist oder nicht; nur der Pyrrolring ist mit großer Wahrscheinlichkeit im Eiweiß irgendwie vorgebildet, da man anscheinend regelmäßig Pyrrolidinkarbonsäure und eine zugehörige Oxsäure unter den hydrolytischen Produkten von Eiweißstoffen findet. Vielleicht kann noch für die physiologische Chemie der Alkaloide der Umstand Bedeutung gewinnen, daß in nicht seltenen Fällen unstreitig chemische Beziehungen zwischen der Säure, an welche das Alkaloid gebunden vorkommt, und der Base selbst vorhanden sind. So sehen wir im Milchsafte der Papaveraceen viele Alkaloide als Salze von Pyronkarbonsäure auftreten; es sind dies die Chelidonsäure, eine Pyrondikarbonsäure:

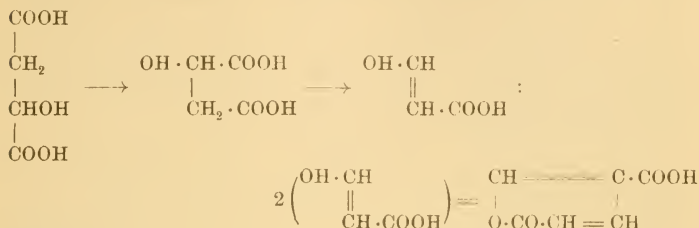


und die Mekonsäure mit der Struktur einer Oxypyrondikarbonsäure:



1) ROCHLEDER, *Phytochemie* (1854), p. 344. — 2) A. VOGEL, *Chem. Centr.*, 1885, p. 756.

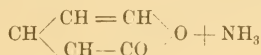
DUNSTAN¹⁾ hat näher ausgeführt, wie aus diesen Säuren und Ammoniak der Pyridinring hervorgehen kann. Andererseits besteht ein chemischer Zusammenhang zwischen den Pyronderivaten und Äpfel- und Zitronensäure. Äpfelsäure liefert durch Wasserentziehung mit konzentrierter Schwefelsäure oder Zinkchlorid Cumalinsäure, über den Weg der Bildung von Oxymethylenessigsäure, welche sich zu Cumalinsäure kondensiert



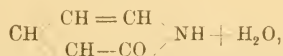
Cumalinsäure ist nun ein Pyronderivat:



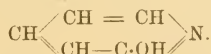
welches, wie PECHMANN und WELSH²⁾ gezeigt haben, schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Ammoniak Hydroxynikotinsäure liefert. α -Pyron:



gibt α -Pyridon:



und α -Pyridon ist die tautomere Ketoform des α -Oxypyridin:



Es ist immerhin möglich, daß diese Erfahrungen eine Nutzenanwendung in der Physiologie der Alkaloidentstehung finden können, und LOTSY hat versucht, ähnliche Überlegungen auf die Entstehung der Chinaalkaloide anzuwenden, welche an die Chinasäure, eine Tetraoxy-hexahydrobenzoesäure von noch nicht sichergestellter Konstitution, in der Pflanze gebunden vorzukommen pflegen. Bisher ist es aber eigentlich noch nicht gelungen, die chemischen Analogien zwischen Alkaloiden und ihren Säuren biologisch auszubeuten.

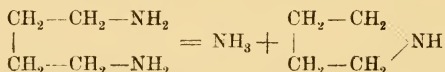
Die Alkaloide sind sämtlich sehr reich an Kohlenstoff, von meist kleinem, seltener bedeutendem Stickstoffgehalt und meist sauerstoffarme, ja nicht selten sauerstofffreie Verbindungen. Dies kann man dahin deuten, daß sie an Orten entstehen, wo Kohlenstoff sehr reichlich zur Verfügung steht, wo aber sauerstoffarme Verbindungen vorherrschen. Als Oxydationsprodukte lassen sich die Alkaloide gewiß nicht ansehen. Die Bedeutung der Alkaloide als stickstoffhaltige Abfallsprodukte ist

1) W. R. DUNSTAN, Phil. Trans., 1887, p. 922; Chem. Centr., 1888, Bd. I, p. 525. — 2) H. v. PECHMANN u. W. WELSH, Chem. Centr., 1885, p. 185. Vgl. auch GUTHZEIT, Lieb. Ann., Bd. CCLXXXV, p. 35 (1895); F. SEVERINI, Chem. Centr., 1896, Bd. II, p. 1107.

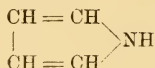
auch keine große, nachdem relativ sehr kleine Quanta N als Alkaloid-N gefunden werden.

Mit der Eiweißchemie können wir die Alkaloide ebenfalls noch nicht in Zusammenhang bringen, obwohl es nicht unwahrscheinlich ist, daß Beziehungen zwischen den pflanzlichen Pyridin-, Pyrrol- und Chinolinbasen einerseits und gewissen Eiweißspaltungsprodukten andererseits bestehen. Diese Kapitel der Chemie sind noch viel zu wenig ausgebaut, als daß ein definitives Urteil heute zulässig wäre. Doch weiß man durch E. FISCHERS Untersuchungen, daß der Pyrrolidinring in den natürlichen Eiweißkörpern wahrscheinlich anzunehmen ist. WILLSTÄTTER und ETTLINGER¹⁾ haben überdies gezeigt, daß der Pyrrolidinring aus Methyl 1,4 Diaminovaleriansäure hervorgehen kann.

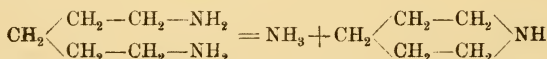
Überdies bestehen nach DENNSTEDT und VOIGTLÄNDER²⁾ Beziehungen zwischen Pyrrol und Indol, von denen das letztere in der Skatolaminoessigsäure aus Eiweiß abgespalten werden kann. Es sei ferner auf die Entstehung von Pyrrol aus Diacetbernsteinsäureester, Ammoniak und primären Aminbasen [KNORR³⁾] aufmerksam gemacht, und endlich auf die Möglichkeit, daß aus Tetramethyldiamin durch Ammoniakabspaltung Tetramethylenimid oder Pyrrolidin entstehen kann:



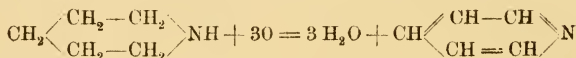
aus dem durch Oxydation das Pyrrol



erhalten werden kann. Zum Pyridin kann man einmal vom Pyrrol aus gelangen [DENNSTEDT und ZIMMERMANN⁴⁾]; es kann ferner aus Diaminobasen hervorgehen, indem Pentamethyldiamin (welches aus dem Eiweißspaltungsprodukt Lysin neben CO₂ erhalten wird), durch Ammoniakabspaltung Piperidin liefert⁵⁾:

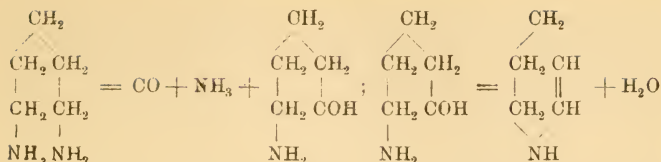


und letzteres bei Oxydation in Pyridin überzuführen ist⁶⁾:



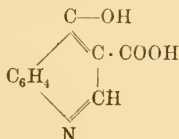
Die Diaminosäuren vermögen übrigens mehrfach in Pyridinderivate überzugehen, und DRECHSEL⁷⁾ hat gezeigt, daß Lysin beim Erhitzen neben Kohlenoxyd, Ammoniak, Wasser, Tetrahydropyridin geben dürfte, unter intermediärer Bildung von Amidovaleraldehyd.

1) R. WILLSTÄTTER u. ETTLINGER, Ber. chem. Ges., Bd. XXXV, p. 620 (1902). — 2) DENNSTEDT u. VOIGTLÄNDER, Ber. chem. Ges., Bd. XXVII, p. 476 (1894). — 3) L. KNORR, Ber. chem. Ges., Bd. XVIII, p. 299, 1558 (1885). Über Entstehung von Pyrrol aus Glutaminsäure L. HATTINGER, Ber. chem. Ges., Bd. XV, p. 421 (1881). — 4) DENNSTEDT u. ZIMMERMANN, Ber. chem. Ges., Bd. XVIII, p. 3316 (1885). — 5) Vgl. hierzu auch J. v. BRAUN, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVII, p. 3583 (1904). — 6) LADENBURG, Ber. chem. Ges., Bd. XVIII, p. 3160 (1885). — 7) DRECHSEL, Ber. chem. Ges., Bd. XXV, p. 3502 (1892).



Auch ELLINGER¹⁾ hat auf die Möglichkeit der Bildung des Pyridinringes aus δ -Aminosäuren hingewiesen. Zur weiteren Untersuchung fordert sodann der Nachweis von LIPPMANN²⁾ auf, daß im Rübensafte α α' -Dioxy- γ -Pyridinkarbonsäure (Citrazinsäure) vorkommt, nachdem derartige Befunde wichtige Aufschlüsse über die Entstehung von Pyridinderivaten im Pflanzenorganismus liefern können.

Es liegt schließlich außerdem für den Chinolinring und die denselben enthaltenden Basen die Möglichkeit eines Zusammenhanges mit Eiweißstoffen vor, nachdem die von LIEBIG³⁾ im Hundeharn entdeckte Kynurensäure bei der Oxydation dasselbe Kynurin oder γ -Oxychinolin liefert, wie es nach den Versuchen von SKRAUP⁴⁾ bei der Oxydation von Cinchonin und Cinchoninsäure entsteht. Kynurensäure ist, wie wir durch CAMPS⁵⁾ wissen, die γ -Oxy-Chinolinkarbonsäure



Nachdem bereits CAMPS auf die chemischen Beziehungen des Cinchonin, der Kynurensäure und der Indigogruppe hingewiesen hatte, gelang es vor kurzem ELLINGER⁶⁾, zu zeigen, daß auf Tryptophandarreichung bei Hunden Kynurensäure zur Ausscheidung gelangt. Damit ist wohl ein biochemischer Zusammenhang zwischen Chinolinderivaten und Indolderivaten zum erstenmal erwiesen.

Wenn DRECHSEL⁷⁾ sich einst dahin geäußert hatte, es erscheine nicht allzu kühn, einen Zusammenhang zwischen Alkaloidentstehung und Eiweißstoffen anzunehmen, wenn man bedenke, daß, wo Alkaloide im Pflanzenkörper entstehen, auch Eiweiß zugrunde gehe, so liegt dem in der Tat eine wichtige führende Idee zugrunde, wenn auch mit der Überlegung DRECHSELS die Modalitäten der Alkaloidentstehung nicht erschöpft sein sollten.

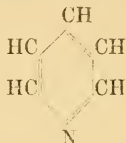
§ 4.

Die Alkaloide der Pyridingruppe.

Das von ANDERSON⁸⁾ 1851 aus den trockenen Destillationsprodukten von Knochen („DIPPELSches Öl“) zuerst isolierte Pyridin ist gegen-

1) ELLINGER, Ber. chem. Ges., Bd. XXXI (III), p. 3183 (1893). — 2) E. O. V. LIPPMANN, Ber. chem. Ges., Bd. XXVI, p. 3061 (1893). — 3) LIEBIG, Lieb. Ann., Bd. LXXXVI, p. 125 (1853). — 4) ZD. SKRAUP, Mon. Chem., Bd. VII, p. 518. — 5) R. CAMPS, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXIII, p. 390 (1901). — 6) E. ELLINGER, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVII, p. 1801 (1904). — 7) E. DRECHSEL, Ber. chem. Ges., Bd. XXIII, p. 3096 (1890). — 8) TH. ANDERSON, Trans. roy. soc. Edinburgh, Vol. XX, p. 251 (1851).

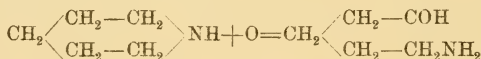
wärtig bereits aus einer großen Zahl von Pflanzenbasen durch Reduktion mit Zinkstaub oder in der Kalischmelze erhalten worden, so daß wir annehmen dürfen, in diesen Basen sei „der Pyridinring enthalten“. KÖRNER¹⁾ hatte 1869 zuerst den Gedanken, das Pyridin C_5H_5N dem Benzol zu vergleichen, und ihm eine dem Benzolring analoge Struktur:



zuzuschreiben, welche wir heute als „Pyridinring“ allgemein anwenden. Der Ring des Pyridin ist sehr fest gefügt, bei der Reduktion mit Natrium geht das Pyridin quantitativ in Hexahydropyridin oder Piperidin $\text{CH}_2 \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{smallmatrix} \text{NH}$ über, welches wir als nativen Pflanzenstoff, sowie als Muttersubstanz von Pflanzenbasen ebenfalls bereits kennen.

Die Synthese des Pyridinringes aus Derivaten der Fettreihe ist bereits in einer größeren Zahl von Fällen gelungen, deren ausführliche Darlegung hier nicht unsere Sache sein kann²⁾; auf die leichte Entstehungsweise von Pyridinderivaten aus den sauerstoffhaltigen Pyronderivaten wurde bereits oben aufmerksam gemacht. Gegenwärtig ist es noch nicht möglich eine dieser Synthesen zum Verständnisse physiologischer Vorgänge in der Pflanze zu verwerten. Aus Piperidin konnte KÖNIGS³⁾ durch konzentrierte H_2SO_4 bei 300° wieder Pyridin gewinnen.

Aufspalten kann man das Piperidin leicht durch H_2O_2 unter Bildung von Aminovaleraldehyd:



Auch γ -Aminobuttersäure (Piperidinsäure) hat man aus Piperidinderivaten bei der Oxydation erhalten⁴⁾. Beide Aminosäuren neigen zum Ubergang in cyklische Verbindungen unter innerer Anhydridbildung. Der Zusammenhang von Piperidin und Aminosäuren bietet bedeutendes physiologisches Interesse. Daß Fälle vorkommen, in denen auch pflanzliche Organismen den Pyridinring relativ leicht aufspalten können, lehrt das von mir beobachtete relativ gute Gedeihen von *Aspergillus niger* in einer Nährlösung aus 1 Proz. nikotinsaurem Natron und 3 Proz. Rohrzucker. Vielleicht lassen sich noch in solchen Fällen aus Pilzkulturen Zwischenprodukte gewinnen, welche Licht auf die Art und Weise der Pyridinringsspaltung werfen können.

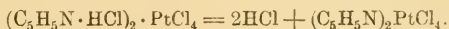
Der Nachweis des Pyridinringes in Alkaloiden gelang sehr oft mittelst Destillation mit Kalk oder Ätznatron, oder durch Reduktion mit

1) KÖRNER, *Giornale Accad. Palermo*, 1869. — 2) Literatur hierzu: RAMSAY, *Ber. chem. Ges.*, Bd. X, p. 736 (1877); MONARI, *Jahresber. Chem.*, 1884, p. 924; MICHAEL, *Ber. chem. Ges.*, Bd. XVIII, p. 2020 (1885); STOEHR, *Journ. prakt. Chem.*, Bd. XLIII, p. 153 (1887); SCHIFF u. PROSIO, *Chem. Centr.*, 1895, Bd. II, p. 894; A. LIPP, *Lieb. Ann.*, Bd. CCLXXXIX, p. 173 (1896). — 3) KÖNIGS, *Ber. chem. Ges.*, Bd. XII, p. 2341 (1879). — 4) Vgl. SCHOTTEN, *Ber. chem. Ges.*, Bd. XVI, p. 643; Bd. XVII, p. 2521; Bd. XXI, p. 2235; GABRIEL, *ibid.*, Bd. XXIII, p. 1767.

Zinkstaub in der Glühhitze. Es können aber auch durch Oxydationsmittel Pyridinderivate erhalten werden; so liefert Pilokarpinnitrat bei der Behandlung mit KMnO_4 Pyridintartronsäure und weiter Nikotinsäure. Salzsaurer Coniin gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub die Base Conyryn, welche bei der Oxydation α -Pyridinkarbonsäure oder Pikolinsäure liefert. Nikotin gibt die β -Pyridinkarbonsäure oder Nikotinsäure reichlich und leicht bei verschiedenen Oxydationen. In anderen Fällen, wie beim Trigonellin, ergibt die Behandlung mit konzentrierter Salzsäure Pyridi(karbonsäure (hier Nikotinsäure neben Chlormethyl)). Piperin zerfällt schon durch alkoholische Natronlauge leicht unter Abspaltung von Piperidin. In vielen anderen Fällen, wie bei den Basen der Atropingruppe, war wieder der Nachweis des Pyridinringes schwierig.

Da die Pyridinbasen nur „sekundären“ oder „tertiären Stickstoff“ enthalten, so geben sie die Isonitrilreaktion beim Erhitzen mit Chloroform und alkoholischem Kali und andere Reaktionen primärer Aminbasen nicht. Sie gehen, wenn es sich um sekundäre Basen handelt, mit salpetriger Säure in Nitrosoderivate über; tertiäre Basen bleiben in dieser Reaktion unverändert oder werden zersetzt. Wird bei starkem Erhitzen mit Ätzkalk Trimethylamin gebildet, so darf man schließen, daß dem Alkaloid die Natur einer quaternären Ammoniumbase zukommt.

Zur Abscheidung kristallisierter Alkaloidverbindungen ist die Eigenschaft des Pyridins wie seiner Derivate wichtig, gut kristallisierende Platinchloriddoppelsalze zu bilden, welche in kaltem Wasser nur wenig löslich sind. ANDERSON¹⁾ fand zuerst die nach ihm benannte Reaktion dieser Doppelsalze auf, wonach kochendes Wasser diese Verbindungen zersetzt unter Abscheidung eines pulverigen in allen Säuren unlöslichen gelben Niederschlages einer Platinoverbindung. Pyridin gibt Platinopyridinsalz nach der Gleichung:



Zur Identifizierung von Alkaloiden als Pyridinabkömmlinge kann diese Reaktion von Wichtigkeit sein. Mit dem Charakter als tertiäre Amine stehen auch jene Reaktionen der Pflanzenbasen im Zusammenhange, welche man gemeinlich als „Alkaloidreaktionen“ zusammenfaßt. Die typischen Fällungsreaktionen dieser Art gelingen auch mit den tertiären Alkylaminen, Tetraalkylammoniumbasen, kommen aber auch den tertiären Arsinen und Alkylarsoniumbasen zu und werden von Diaminen und Diaminosäuren gleichfalls gegeben; nicht zu vergessen ist, daß die Eiweißstoffe selbst viele „Alkaloidreaktionen“ zeigen.

Die wichtigsten Alkaloidfällungsmittel sind: das von PELOUZE²⁾ zuerst angewendete Tannin; Jodjodkalium (oder BOUCHARDATSches Reagens) gibt in schwefelsaurer Lösung braune amorphe flockige Niederschläge mit Alkaloiden; Kaliumquecksilberjodid [v. PLANTA³⁾] erzeugt weiße, öfters kristallinische Fällungen; Kaliumkadmiumjodid⁴⁾ ebenso; beide Lösungen bereitet man durch Lösung des Metalljodids in heißer konzentrierter Jodkaliumlösung. Kaliumwismutjodid, ein sehr

1) ANDERSON, Lieb. Ann., Bd. XCVI, p. 199 (1855). Hierzu ferner OECHSNER DE CONINCK, Bull. soc. chim., Tome XL, p. 271 (1883); A. COSSA, Chem. Centr., 1894, Bd. II, p. 210; 1896, Bd. II, p. 43; FR. FASSBENDER, Zeitschr. anorg. Chem., Bd. XV, p. 123 (1897). — 2) PELOUZE, Ann. chim. phys. (2), Tome LIV, p. 337 (1833). Vgl. auch OECHSNER DE CONINCK, Compt. rend., Tome CXXIV, p. 773 (1897). — 3) V. PLANTA, Verhalten der wichtigen Alkaloide gegen Reagentien, 1846. — 4) MARME, Zeitschr. analyt. Chem., Bd. V, p. 213.

empfindliches Reagens [DRAGGENDORFF¹⁾, MANGINI²⁾], gibt orangerote Niederschläge. Phosphormolybdänsäure [DE VRIJ, SONNENSCHNEIN³⁾], wie die ähnlich wirkende Phosphorantimonsäure fallen Alkaloide als gelbe oder bräunliche Niederschläge: sehr empfindliche Proben. Phosphorwolframsäure [SCHEIBLER⁴⁾] gibt auch in sehr großer Verdünnung in salzsaurer Lösung weiße flockige Fällungen mit Alkaloiden; man kann die Niederschläge mit Ätzkalk oder Barythydrat durch inniges Verreiben im Mörtel zerlegen und das freie Alkaloid durch Ausschütteln gewinnen. Pikrinsäure erzeugt meist gelbe kristallinische Niederschläge⁵⁾. Vanadinschwefelsäure [MANDELIN⁶⁾] erzeugt eine Reihe von brauchbaren verschiedenen Farbenreaktionen mit Alkaloiden, ebenso eine Lösung von seleniger Säure in konzentrierter H_2SO_4 [MECKE⁷⁾]. Zu verwenden ist ferner Natriumsulfantimoniat [PALM⁸⁾] und Antimontrichlorid [SMITH⁹⁾]. Verschiedene Farbenreaktionen entstehen mit Überchlorsäure [Reagens von FRAUDE¹⁰⁾]. GODEFFROY¹¹⁾ beschrieb Alkaloidfällungen durch Salzsäure mit Eisenchlorid, Antimonchlorid, Zinnchlorid und auch Silikowolframsäure¹²⁾. Farbenreaktionen treten auch ein mit konzentrierter salzsaurer Chlorzinklösung [JORISSEN¹³⁾]. Brauchbare Alkaloidreaktionen erhält man vielfach durch Anwendung oxydierender Agentien; darunter ist besonders hervorzuheben die Reaktion von VITALI: Eindunsten mit Salpetersäure und Behandeln des trockenen Rückstandes mit alkoholischem Kali¹⁴⁾. Farbenreaktionen gibt auch die Lösung von Ferricyankali in Salpetersäure [Reagens von ARCHETTI¹⁵⁾].

Wie mit Eiweißstoffen, so bildet auch mit Alkaloiden das Asaprol Niederschläge in saurer Lösung [RIEGLER¹⁶⁾]. Man hat vielfach ferner Farbenreaktionen von Alkaloiden mit Formalinschwefelsäure aufgefunden [Reagens von MARQUIS¹⁷⁾], ein Mittel, welches übrigens mit sehr zahlreichen anderen Kohlenstoffverbindungen aromatischer Natur Farbenreaktionen liefert. Farbenreaktionen treten schließlich noch in der Kalischnmelze von Alkaloiden auf¹⁸⁾.

Systematische Untersuchungen über die Fällungsgrenzen der Alkaloide mit den Fällungsagentien hat SPRINGER¹⁹⁾ angestellt; in der Empfindlichkeit stehen obenan Phosphormolybdänsäure und Kaliumwismutjodid.

1) DRAGGENDORFF, Zeitschr. analyt. Chem., Bd. V, p. 406. — 2) MANGINI, Arch. Pharm., Bd. CCXXI, p. 690 (1883). — 3) SONNENSCHNEIN, Lieb. Annal., Bd. CIV, p. 45 (1857). — 4) SCHEIBLER, Zeitschr. analyt. Chem., Bd. XII, p. 315. — 5) H. HAGER, Pharm. Centralhalle, Bd. X, p. 131. — 6) K. F. MANDELIN, Ber. chem. Ges., Bd. XVI, p. 1887 (1883). Vgl. auch A. JAWORSKI, Chem. Centr., 1896, Bd. II, p. 321. — 7) MECKE, Chem. Centr., 1899, Bd. II, p. 683. — 8) R. PALM, Zeitschr. analyt. Chem., Bd. XXII, p. 224 (1883). — 9) W. SMITH, Ber. chem. Ges., Bd. XII, p. 1422 (1879). — 10) G. FRAUDE, Ber. chem. Ges., Bd. XII, p. 1558 (1879). — 11) R. GODEFFROY, Arch. Pharm., Bd. CCIX, p. 147 (1876). — 12) Über Silikowolframsäure vgl. G. BERTRAND, Compt. rend., Tome CXXVIII, p. 742 (1899); Bull. soc. chim. (3), Tome XXI, p. 434 (1899). — 13) JORISSEN, Zeitschr. analyt. Chem., Bd. XIX, p. 357 (1880); SCHUMPELITZ, Zeitschr. allg. österr. Apothek.-Ver. (1882), Bd. XX, p. 358. — 14) Vgl. VITALI, Chem. Centr., 1894, Bd. II, p. 816; MANDELIN, Just botan. Jahresber., 1885, Bd. I, p. 44. Vgl. auch E. FORMANEK, Chem. Centr., 1895, Bd. I, p. 1148; H. KUNZ-KRAUSE, Pharm. Ztg., Bd. XLIII, p. 828 (1899). — 15) Vgl. hierüber BECKURTS, Jahresber. Fortschritte Untersuch. Nahr.- u. Genußmittel, Bd. XI, p. 169 (1901). Das Reagens bildet mit Koffein oder Harnsäure gekocht Berlinerblau. — 16) E. RIEGLER, Chem. Centr., 1897, Bd. I, p. 264. — 17) Vgl. hierüber C. ELIAS, Chem. Centr., 1901, Bd. II, p. 57; H. LINKE, Berichte pharm. Ges., Bd. XI, p. 258 (1901). — 18) Vgl. W. LENZ, Zeitschr. analyt. Chem., Bd. XXV, p. 29 (1886). — 19) E. SPRINGER, Apoth.-Ztg., Bd. XVII, p. 201 (1902).

§ 5.

Die Pyridinobasen der Pflanzen im einzelnen.

A. Kryptogamen.

Für die Thallophyten ist die Produktion von Pyridinobasen im Stoffwechsel noch überhaupt unerwiesen. Die Algen sind erst viel zu unzureichend im Hinblick auf die Endprodukte ihres Stoffwechsels untersucht, als daß sich das Vorkommen alkaloidartiger Stoffe gänzlich ausschließen ließe; jedenfalls fehlen einschlägige Angaben bisher gänzlich. Für die Pilze sind Alkaloide mehrfach beschrieben worden, doch muß es als zweifelhaft hingestellt werden, ob irgend einer dieser Stoffe zu den Pyridinobasen zu rechnen ist.

Der meist untersuchte Stoff, die Giftsubstanz des Mutterkorns, welche WIGGERS¹⁾ 1834 bereits studierte und BONJEAN²⁾, ohne sie rein vor sich zu haben, als „Ergotin“ bezeichnete, erscheint im Lichte der neuesten Arbeiten als eine stickstofffreie Substanz, welche also mit „Alkaloiden“ überhaupt nichts zu tun hat. WENZEL³⁾ suchte zwei Alkaloide im Mutterkorn zu unterscheiden: Ekbolin und Ergotin; nach DRAGGENDORFF und PODWISSOTZKY⁴⁾ sollten die Sklerotinsäure und das Skleromucin die Wirkung des Mutterkorns verursachen, woran DRAGGENDORFF⁵⁾ noch das Alkaloid Pikrosklerotin reihte. Ekbolin und Ergotin erklärte BLUMBERG⁶⁾ für identisch. Die Sachlage schien geklärt als TANRET⁷⁾ mitteilte, daß es ihm gelungen sei, ein kristallisierbares Alkaloid, das Ergotin C₃₅H₄₆N₄O₆, dessen wässrige Lösungen Fluoreszenz zeigen, in etwa 0,1 Proz. Ausbeute aus Mutterkorn zu gewinnen. Doch konnte schon der nächste Bearbeiter des Problems, KOBERT⁸⁾ nicht zu denselben Ergebnissen kommen, und meinte, die Giftwirkung des Mutterkorns sei veranlaßt durch die N-haltige glykosidische Ergotinsäure (die den Hauptbestandteil der DRAGGENDORFFSchen Sklerotinsäure nach KOBERT bildet), die N-freie Sphacelinsäure und das Alkaloid Cornutin. TANRET⁹⁾ und KELLER¹⁰⁾ meinen, das Cornutin sei mit Ergotin wesentlich identisch, und damit befindet sich auch KOBERT selbst nicht in direktem Widerspruche. Die neuesten Untersuchungen von JACOB¹¹⁾ haben aber neuerlich andere Resultate geliefert. JACOB fand Giftwirkung ausschließlich an ein stickstofffreies Harz, das Sphacelotoxin geknüpft, welches von zwei ungiftigen Substanzen begleitet wird, dem gelben N-freien, phenolartigen Ergochrysin und dem stickstoffhaltigen Secalin C₂₉H₃₅N₆O₄ welches ebenfalls unwirksam ist, und Alkaloidreaktionen gibt. Diese Resultate bedürfen aber angesichts der

1) WIGGERS, Berzelius' Jahresber., Bd. XIII, p. 319 (1834). — 2) BONJEAN, Compt. rend., Tome XVII, p. 132 (1843); Berzelius' Jahresber., Bd. XXVII, p. 481 (1845). — 3) WENZEL, Jahresber. Chem., 1864, p. 14. — 4) DRAGGENDORFF u. PODWISSOTZKY, Arch. exp. Path., Bd. VI, p. 153 (1876). Hier die ältere Literatur. — 5) DRAGGENDORFF, Just bot. Jahresber., 1876, Bd. II, p. 770. Auch TH. BLUMBERG, Dissert. Dorpat, 1878. — 6) TH. BLUMBERG, Dissert. Dorpat, 1878. — 7) TANRET, Compt. rend., Tome LXXXVI, p. 888 (1878); Ann. chim. phys. (3), Tome XVII, p. 493 (1879); Arch. Pharm., Bd. CCXIII, p. 77 (1878). — Die späteren Arbeiten von J. DENZEL, Arch. Pharm., Bd. CCXXII, p. 49 (1884) brachten keinen Fortschritt. — 8) R. KOBERT, Pharm. Centralhalle, Bd. LII, p. 607 (1885); Arch. exp. Path., Bd. XVIII, p. 316 (1885). — 9) TANRET, Journ. pharm. chim. (5), Tome XI, p. 309 (1885); ibid., 1895. — 10) C. KELLER, Pharm. Ztg., Bd. XLI, p. 143; Chem. Centr., 1896, Bd. I, p. 765. Auch S. MEULENHOF, Apoth.-Ztg., 1901. — 11) C. JACOB, Arch. exp. Path., Bd. XXXIX, p. 85 (1897). Vgl. BRISSEMORET, Chem.-Ztg., 1899.

schwierigen Sachlage einer Bestätigung. HARTWICH¹⁾ hat das Mutterkorn von *Molinia coerulea* (*Claviceps microcephala*) untersucht; er sieht den wirksamen Bestandteil auch hier als Cornutin an.

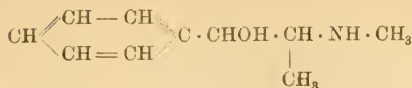
Von *Ustilago Maydis* wurde als „Ustilagin“ ein Alkaloid durch RADEMAKER und FISCHER²⁾ angegeben, welches aber seither unbestätigt geblieben ist. Noch problematisch ist ferner das von PHIPSON³⁾ aus *Agaricus ruber* beschriebene „Agarythrin“. Die von KLINGEMANN⁴⁾ als stickstoffhaltige Substanz angegebene „Polyporsäure“ $C_{35}H_{38}N_3O_{16}$ aus *Polyporus ignarius* dürfte wohl kaum einem einheitlichen Pflanzenstoff entsprochen haben.

Von Bryophyten und den Farne im engeren Sinne ist ein Alkaloid bisher nicht bekannt geworden, hingegen sind bezüglich Equisetaceen und Lycopodiaceen mehrere Angaben vorhanden. So soll nach LOHMANN⁵⁾ *Equisetum palustre* wirklich ein Alkaloid enthalten (*Equisetin*), über welches weitere Mitteilungen noch abzuwarten sind; BOEDEKER⁶⁾ beschrieb von *Lycopodium complanatum* ein Alkaloid *Lycopodin* $C_{32}H_{52}N_2O_3$, und das tropische *Lycopodium Saururus* enthält das von BARDET entdeckte *Piliganin* $C_{15}H_{24}N_2O$, welches angeblich als Nikotinderivat anzusehen ist [ARATA und CANZONERI⁷⁾].

B. Gymnospermen.

In den jungen Zweigen, den Blättern und in den Früchten von *Taxus baccata* wurde schon von älteren Beobachtern ein Alkaloid festgestellt, das *Taxin*⁸⁾, welchem HILGER und BRANDE⁹⁾ die Zusammensetzung $C_{37}H_{52}NO_{10}$ gaben, und die Natur einer Nitrilbase zuschrieben; neuere Untersuchungen von THORPE und STUBBS¹⁰⁾ scheinen diese Formel zu bestätigen, lassen aber die Frage der Konstitution offen. Die Lokalisation des Alkaloides in der Pflanze wurde von RUSSEL¹¹⁾ untersucht. Aus den Blättern von *Taxus* wurde gegen 0,2 Proz. Alkaloid erhalten. — Aus *Ephedra vulgaris* gewann NAGAI¹²⁾ ein Alkaloid, das *Ephedrin*, $C_{10}H_{15}NO$, dessen Konstitution noch nicht bekannt ist¹³⁾. Diese Base wird nach LADENBURG und OELSCHLÄGEL¹⁴⁾ von einer zweiten, dem *Pseudoephedrin* begleitet, das mit konzentrierter Salzsäure bei 180° Methylamin und ein Benzolderivat abspaltet. *Pseudoephedrin* hat wahrscheinlich

1) HARTWICH, Schweiz. Wocheuschr. Pharmac., Bd. XXXIII, p. 13 (1895). — 2) C. J. RADEMAKER u. J. L. FISCHER, Chem. Centr., 1887, p. 1257. — 3) T. L. PHIPSON, Chem. News, Vol. LVI, p. 199 (1882); Ber. chem. Ges., Bd. XVI, p. 244 (1883). — 4) F. KLINGEMANN, Lieb. Ann., Bd. CCLXXV, p. 89 (1893). — 5) C. LOHMANN, Journ. f. Landwirtsch., Bd. L, p. 397 (1903). — 6) K. BOEDEKER, Lieb. Ann., Bd. CCVIII, p. 363 (1881). — 7) P. N. ARATA u. F. CANZONERI, Gaz. chim. ital., Vol. XXII, p. 1, 146 (1892). Vgl. auch ADRIAN, Compt. rend., Tome CII, p. 1322 (1886). — 8) Ältere Literatur bei HUSEMANN-HILGER, Pflanzenstoffe, 2. Aufl., Bd. I, p. 327; LUCAS, Jahresber. Chem., 1856, p. 550; W. MARMÉ, Chem. Centr., 1876, p. 166; DRAGENDORFF, Arch. Pharm., Bd. CCXII, p. 205 (1878); AMATO u. CAPPARELLI, Ber. chem. Ges., Bd. XIII, p. 1999 (1880). — 9) A. HILGER u. FR. BRANDE, Ber. chem. Ges., Bd. XXIII, p. 464 (1890). — 10) T. E. THORPE u. G. STUBBS, Proc. chem. soc., Vol. XVIII, p. 123 (1902); Journ. chem. soc. Lond., Vol. LXXXI, p. 874 (1902); Chem. Centr., 1902, Bd. II, p. 219, 458. — 11) W. RUSSEL, Bot. Centr., Bd. XCIII, p. 402 (1903). — 12) NAGAI, Deutsche med. Wochenschr., 1887, No. 38; E. MERCK, Chem. Centr., 1894, Bd. I, p. 470. — 13) Vgl. hierzu E. SCHMIDT, Verhandl. Ges. Naturforsch. Kassel, 1903, Bd. II (1), p. 130. — 14) A. LADENBURG u. C. OELSCHLÄGEL, Ber. chem. Ges., Bd. XXII, p. 1823 (1889).

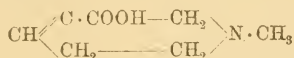


als Konstitutionsformel. FLAECHER¹⁾ zeigte, daß sich Ephedrin in Pseudoephedrin (= Isoephedrin von NAGAI), überführen läßt.

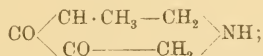
Pyridinobasen sind mithin mit Sicherheit von Gymnospermen nicht festgestellt.

C. Monokotyledonen.

Palmae. In dem Samen der *Areca Catechu* konstatierte BOMBELON²⁾ Alkaloidgehalt und JAHNS³⁾ konnte in einer Reihe trefflicher Arbeiten dartun, daß die Betelnuß außer Cholin vier Alkaloide enthält: 0,07—0,1 Proz. Arekolin C₈H₁₃NO₂; 0,1 Proz. Arekain C₇H₁₁NO₂ + H₂O; sehr kleine Mengen von Arekaidin C₇H₁₁NO₂ und Guvacin C₆H₉NO₂. Das Arekolin ist ein Methylester des Arekaidins, und ebenso das Arekain Guvacin-Methylester. Es handelt sich, wie JAHNS fand, um Pyridinbasen, und die Formeln der Arekaalkaloide wurden endgültig von H. MEYER⁴⁾ definiert. Demnach ist das Arekaidin aufzufassen als eine Tetrahydromethylnikotinsäure der Form



und das Arekolin ist der Methylester dieser Säure. Das Guvacin ist nach JAHNS vielleicht



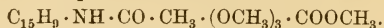
das Arekain hat die Methylgruppe an den Stickstoff gebunden. Die Lokalisation der Alkaloide ist nach OSENBRÜCK⁵⁾ in den Ruminationsvorsprüngen, während BARTH⁶⁾ als Sitz der Basen die Endospermzellen ansieht. Nach LIEBSCHER⁷⁾ soll in den Phytelephassamen ein Alkaloid vorkommen (Phytelephantin).

Gramineae. Das Alkaloid des *Lolium temulentum* wurde von HOFMEISTER⁸⁾ zuerst isoliert und als Pyridinderivat erkannt. Das Chlorhydrat des Temulin entspricht der Formel C₇H₁₂N₂O · 2 HCl. Neuerdings wird angegeben, daß das Alkaloid in der Pilzhyphe führenden Schicht der Karyopsenschale lokalisiert sei [FREEMAN⁹⁾], was noch näher festzustellen ist. In Avenaarten kommen entgegen einigen Angaben Alkaloide nicht vor¹⁰⁾.

Liliiflorae. In dieser Gruppe sind Alkaloide nicht selten, doch ist erst ein einziges als Pyridinobase erkannt worden. Das von PELLETIER und CAVENTOU¹¹⁾ 1820 zuerst untersuchte Alkaloid von *Colchicum*

1) F. FLAECHER, Arch. Pharm., Bd. CCXLII, p. 380 (1904). Synthetische Ephedrine: E. FOURNEAU, Journ. pharm. chim. (6), Tom. XX, p. 481 (1904). — 2) BOMBELON, Pharm. Ztg., 1886, p. 146. — 3) E. JAHNS, Ber. chem. Ges., Bd. XXI, p. 3404 (1888); Bd. XXIII, p. 2973 (1890); Bd. XXIV, p. 2615 (1891); Arch. Pharm., Bd. CCXXXIX, p. 669 (1892). — 4) H. MEYER, Monatshefte Chem., Bd. XXI, p. 940; Bd. XXIII, p. 22 (1902). — 5) OSENBRÜCK, Dissert. Marburg, 1894. — 6) H. BARTH, Bot. Centr., Bd. LXXV, p. 342, 368 (1898). — 7) G. LIEBSCHER, Journ. Landwirtsch., Bd. XXXIII, p. 470 (1885). — 8) F. HOFMEISTER, Arch. exp. Path., Bd. XXX, p. 202 (1892). — 9) FREEMAN, Proc. roy. soc., Vol. LXXI, p. 27 (1902). — 10) Vgl. St. WEISER, Pflüg. Arch., Bd. XCVIII, p. 623 (1903); WRAMPPELMAYER, Landw. Versuchst., Bd. XXX, p. 299. Entgegen SANSON, Compt. rend., Tome XCVI, p. 75. — 11) PELLETIER u. CAVENTOU, Ann. chim. phys. (2), Tome XIV, p. 69 (1820).

autumnale, welches GEIGER und HESSE¹⁾ als Colchicin benannten und unterschieden, ist nach den Arbeiten von ZEISEL²⁾ sogar sicher kein Pyridinderivat und entspricht der Formel



Die Knollen der Herbstzeitlose enthalten etwa 0,2 Proz. Alkaloid³⁾, die Blüten 0,1 Proz. [NAGELVOORT⁴⁾]; in den Samen ist das Alkaloid nach BLAU⁵⁾ nur in der Samenschale in den beiden an das Endosperm grenzenden Zellschichten lokalisiert. HERTEL⁶⁾ erhielt 0,4 Proz. Colchicin aus den Samen; BENDER⁷⁾ fand 0,57 Proz. Neuere Untersucher (BLAU, BREDEMANN) geben aber viel weniger an: 0,17 Proz. für den ganzen Samen und 0,38 Proz. für die Samenschale. In den Blättern fanden LABORDE und HOUDÉS⁸⁾ nur Spuren des Alkaloides. Das Colchicin $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{NO}_6$, eine Säure, deren Methylester das Colchicin ist, und welches beim Verarbeiten des Materials stets leicht entsteht, dürfte in der Pflanze nicht nativ vorkommen; es kristallisiert, während Colchicin nur amorph bekannt ist. Vom Colchicin sind verschieden die Alkaloide von Sabadilla und Veratrum. Die Basen des giftigen Sabadillasamens waren mit unter den zuerst bekannt gewordenen Pflanzenalkaloiden [MEISSNER 1819, PELLETIER und CAVENTOU 1820⁹⁾]. Gegenwärtig werden 5 Basen unterschieden: Cevadin $\text{C}_{32}\text{H}_{49}\text{NO}_9$; Veratridin $\text{C}_{37}\text{H}_{53}\text{NO}_{11}$; Sabadillin (oder Cevadillin) $\text{C}_{34}\text{H}_{53}\text{NO}_8$; Sabadin $\text{C}_{29}\text{H}_{51}\text{NO}_8$; Sabadinin $\text{C}_{27}\text{H}_{45}\text{NO}_8$. Der Alkaloidgehalt der Samen ist 0,6—0,7 Proz., darunter am meisten Cevadin, weniger Veratridin, noch weniger Sabadillin und die anderen Basen. Die drei erstgenannten Basen wurden von den älteren Autoren als „Veratrin“ zusammen beschrieben, und erst später durch SCHMIDT und KOEPPEN, WRIGHT und LUFF und BOSETTI¹⁰⁾ unterschieden. MERCK¹¹⁾ unterschied Sabadin und Sabadinin als weitere Alkaloide. Wenigstens das Cevadin liefert nach AHRENS¹²⁾ bei der trockenen Destillation Pyridinderivate. Alkoholische Kalilauge spaltet aus Cevadin und Sabadillin Tiglinsäure ab; Veratridin liefert im gleichen Prozesse Veratrumssäure oder Protokatechusäuredimethylester. Daneben entstehen stickstoffhaltige Derivate. Aus den Zwiebeln einer Zygadenusart isolierte HEYL¹³⁾ ein toxisches Alkaloid in einer Ausbeute von 0,4 Proz.

1) GEIGER u. HESSE. Lieb. Ann., Bd. VII, p. 274 (1833). — 2) S. ZEISEL, Wien. Akad. Sitz.-Ber., Bd. LXXXVII (II), p. 495 (1883); Mon. Chem., Bd. IV, p. 162 (1883); Bd. VII, p. 557 (1886); Bd. IX, p. 1, 865 (1888). ZEISEL wies auch nach, daß das kristallisierte Colchicin von HOUDÉS, Compt. rend., Tome XCVIII, p. 1442 (1884) eine Verbindung der Base mit Chloroform ist. (Compt. rend., I. c., p. 1587). — 3) BECKERT, Just bot. Jahresber., 1877, p. 606. — 4) NAGELVOORT, Chem. Centr., 1901, Bd. II, p. 553. — 5) F. BLAU, Zeitschr. österr. Apoth.-Ver., Bd. XLJ, p. 1067 (1903). — 6) J. HERTEL, Just bot. Jahresber., 1881, Bd. I, p. 75. — 7) C. BENDER, Chem. Centr., 1885, p. 617; Ber. chem. Ges., Bd. XIX, ref. p. 105 (1886). Über Colchicinbestimmung noch: GORDIN u. PRESCOTT, Chem. Centr., 1900, Bd. II, p. 784; G. BREDEMANN, Apoth.-Ztg., Bd. XVIII, p. 817 (1903). — 8) LABORDE u. HOUDÉS, La colchique (1887). — 9) W. MEISSNER, Schweigg. Journ., Bd. XXV, p. 377 (1819); PELLETIER u. CAVENTOU, Ann. chim. phys. (2), Tome XIV, p. 69 (1820); Schweigg. Journ., Bd. XXXI, p. 172 (1821). Ferner J. P. COUERBE, Ann. chim. phys. (2), Tome LII, p. 352 (1833). — 10) E. SCHMIDT u. R. KÖPPEN, Ber. chem. Ges., Bd. IX, p. 1115 (1876); C. R. WRIGHT u. A. P. LUFF, Journ. chem. soc., Vol. XXXIII, p. 338 (1878); E. BOSETTI, Arch. Pharm., Bd. CCXXI, p. 81 (1883). — 11) E. MERCK, Arch. Pharm., Bd. CCXXIX, p. 164 (1892); ALLEN, Pharm. Journ., 1896, p. 146. — 12) AHRENS, Ber. chem. Ges., Bd. XXIII, p. 2700 (1890). Über Cevadin auch M. FREUND u. H. P. SCHWARZ, Ber. chem. Ges., Bd. XXXII, p. 800 (1899); FREUND, ibid., Bd. XXXVII, p. 1946 (1904). — 13) G. HEYL, Chem. Centr., 1903, Bd. I, p. 1187.

In *Veratrum album* L., *Lobelianum, viride* Ait. sind (im Rhizom) fünf Basen vorhanden: Jervin $C_{26}H_{37}NO_3$; Rubijervin $C_{26}H_{43}NO_2$; Pseudojervin $C_{29}H_{43}NO_7$; Protoveratrin $C_{32}H_{51}NO_{11}$; Protoveratridin $C_{26}H_{45}NO_8$, alle an die vielleicht mit Chelidonsäure identische Jervsäure gebunden. Das Jervin wurde 1837 durch SIMON¹⁾ entdeckt. Nach KREMEL²⁾ enthält gutes *Veratrum*rhizom (trocken) bis 1,5 Proz. Gesamtalkaloide. Nach WRIGHT³⁾ verteilt sich der Alkaloidgehalt im Rhizom von *V. album* und *viride* folgendermaßen auf die einzelnen Basen: 1 kg der untersuchten Wurzeln enthielt bei *V. album* 1,3 g Jervin, 0,4 g Pseudojervin, 0,25 g Rubijervin, 4,2 g Gesamtalkaloide; bei *V. nigrum*: 0,2 g Jervin, 0,15 g Pseudojervin, 0,02 g Rubijervin, 0,8 g Gesamtalkaloide.

Das Rhizom enthält bei den *Veratrum*arten am meisten Alkaloide, ebensoviel Alkaloid ist in den Seitenwurzeln vorhanden. Die oberirdischen Sprosse enthalten weniger, und die Blätter am wenigsten Alkaloide [RUNDQVIST⁴⁾]. Der Sitz der Alkaloide wurde von BORČOW und RUNDQVIST untersucht, und dem letztgenannten Autor zufolge sind es die Zellen des stärkeführenden Parenchyms, besonders in der Nachbarschaft der alkaloidfreien Endodermis, welche die Alkaloide enthalten; die älteren Teile der Wurzel führen die größte Alkaloidmenge, und in den Wurzelspitzen sind die *Veratrum*basen nicht vorhanden. Die übrigen bei Liliaceen und Amaryllidaceen vorkommenden Basen sind noch sehr dürftig bekannt; dies sind das von FRAGNER⁵⁾ in den Zwiebeln der *Fritillaria imperialis* entdeckte Imperialin (angebliche Formel $C_{95}H_{60}NO_4$), dessen Lokalisation VILLANI⁶⁾ untersuchte; das Superbin, von WARDEN⁷⁾ aus den Zwiebeln von *Gloriosa superba* dargestellt: $C_{52}H_{60}N_2O_{17}$; die Alkaloide aus *Narcissus*arten: das Pseudonarcissin von GERRARD⁸⁾ aus den Zwiebeln von *N. pseudonarcissus*, das Alkaloid aus *N. rugulosus* [DE WÈVRE⁹⁾]; das Alkaloid aus Zwiebel und Blättern von *N. tazetta* soll nach YAMANCHI¹⁰⁾ mit der Base aus *Lycoris radiata* Herb., dem durch MORISHIMA¹¹⁾ in den Zwiebeln der japanischen *Lycoris*arten gefundenen Lycorin identisch sein. Das Sekisanin ist ein zweites Alkaloid der *Lycoris*arten. MORISHIMA gab dem Lykorin die Formel $C_{32}H_{32}N_2O_3$, dessen Dimethoxyderivat das Sekisanin $C_{34}H_{36}N_2O_9$ wäre; aus *Amaryllis formosissima* (Sprekelia) gab FRAGNER¹²⁾ das Amaryllin an, aus *Amaryllis Belladonna* das Bellamarin. Von den Dioscoreaceen wurde *Dioscorea hirsuta* L. als alkaloidhaltig befunden, in deren Knollen BOORSMA zwei Alkaloide unterschied, während nach SCHÜTTE¹³⁾ nur eines, das Dioscorin $C_{13}H_{19}NO_2$ zugegen ist.

Für die Aroideen haben die Untersuchungen von PEDLER und WARDEN¹⁴⁾ keine Alkaloide ergeben, während später CHAULIAGET, HÉBERT

1) E. SIMON, Pogg. Ann., Bd. XLI, p. 569 (1837). — 2) A. KREMEL, Pharm. Post, Bd. XXII, p. 527 (1889). — 3) C. A. WRIGHT, Journ. chem. soc., Vol. XXXV, p. 421 (1879). Über *Veratrum*alkaloide: SALZBERGER, Arch. Pharm., Bd. CCXXVIII, p. 462 (1890). — 4) C. RUNDQVIST, Pharmaceut. Post, 1901, p. 117. — 5) K. FRAGNER, Ber. chem. Ges., Bd. XXI, p. 3284 (1888). — 6) A. VILLANI, Malpighia, Vol. XV, p. 9 (1901). — 7) C. J. WARDEN, Amer. journ. pharm., 1882, Vol. LIV, p. 301. — 8) A. W. GERRARD, Pharm. journ. Tr., 1877, p. 214. — 9) A. DE WÈVRE, Bull. soc. belg. Microsc., Vol. XIII, p. 137 (1886). 10) T. YAMANCHI, Just bot. Jahresber., 1892, Bd. II, p. 83. — 11) K. MORISHIMA, Arch. exp. Pathol., Bd. XL, p. 221 (1897). — 12) K. FRAGNER, Ber. chem. Ges., Bd. XXIV, p. 1498 (1891). — 13) H. W. SCHÜTTE, Chem. Centr., 1897, Bd. II, p. 130. — 14) A. PEDLER u. WARDEN, Ber. chem. Ges., Bd. XXII, p. 693 (Ref.) (1889).

und HEIM¹⁾ ein leicht flüchtiges Alkaloid in kleiner Menge in den meisten Araceen vorhanden; die Base soll eine dem Conicin ähnliche Flüssigkeit sein.

In Orchideen dürften Alkaloide verbreitet sein, wie man nach den Mitteilungen von CLAUTRIAU und WILDEMAN²⁾, und DROOG³⁾ annehmen darf; doch ist Näheres über diese Basen nicht bekannt. Sie sollen reichlich in den Meristemzellen vorhanden sein. BOORSMA⁴⁾ gab von *Phalaenopsis amabilis* Lindl. ein toxisches Alkaloid an.

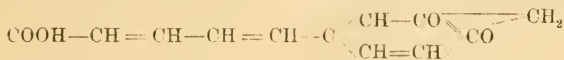
D. Archichlamydeen.

Piperaceae. — Alkaloidhaltig sind die Samen einer Reihe von Piperarten, und zwar handelt es sich vor allem um das von OERSTEDT⁵⁾ zuerst aufgefundene Piperin. Als piperinhaltig werden angegeben die Früchte von *Piper nigrum*, *longum* L., *officinatum* (Miqu.) C. Dec. [nach WINCKLER⁶⁾], *guineense* Schum. [STENHOUSE⁷⁾], *Lowong* Blum. [TSCHIRCH⁸⁾] *Clusii* [HERLANT⁹⁾], und es dürften diesen Arten noch weitere piperinführende anzureihen sein. Es fehlt hingegen Piperin den Früchten von *P. Cubeba* L. fil., welche das N-freie Cubebin enthalten, und auch den Blättern von *P. angustifolium* Rz. u. Pav. (*Folia Matico*). Außerhalb der Familie der Piperaceen ist das Alkaloid noch nicht gefunden. Die Angabe über Vorkommen von Piperin bei der Anacardiacee *Schinus molle* hat sich als irrig erwiesen¹⁰⁾.

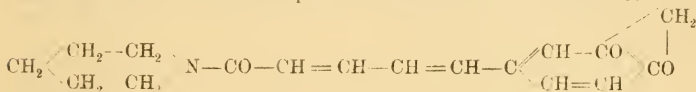
Bei *Piper nigrum* findet sich das Piperin ausschließlich in den „Harz-Piperinzellen“ des Perisperms, in der Droge zum Teil anskristallisiert, zum Teil im ätherischen Öl gelöst. Einige Methoden zum mikrochemischen Nachweise des Piperins hat MOLISCH¹¹⁾ beschrieben; konzentrierte H_2SO_4 löst die Base mit dunkelroter Farbe. JOHNSTONE¹²⁾ hat nachgewiesen, daß das Piperin von seinem Spaltungskörper, dem Piperidin, begleitet wird. Das Piperin läßt sich aus gepulvertem schwarzen Pfeffer sehr leicht darstellen, wenn man das Material mit Kalkmilch kocht, zur Trockene eindunstet und dann den Rückstand mit Äther erschöpft. Man gewinnt meist 8–9 Proz., nach JOHNSTONE sogar bis 13 Proz. Piperin. *Piper Clusii* liefert 5 Proz. Piperin. Piperin, $C_{17}H_{19}NO_3$, kristallisiert leicht, bildet aber auch eine kolloidale Modifikation¹³⁾. Seine chemischen Eigenschaften wurden von PELLETIER¹⁴⁾ bereits näher studiert; WERTHEIM und ROCHLEDER, sodann ANDERSON und ferner CAHOURS¹⁵⁾ beobachteten zuerst die Bildung von Piperidin beim Destillieren des Piperin mit Kalk. Die Zerlegung des Piperin durch alkoholisches Kali in Piperidin und die einbasische Piperinsäure entdeckten BABO und

1) J. CHAULIAGET, HÉBERT u. HEIM, *Compt. rend.*, Tome CXXIV, p. 1368 (1897). — 2) WILDEMAN, *Bull. soc. belg. microsc.*, Tome XVIII, p. 101 (1892). Hier zit. CLAUTRIAU. — 3) E. DE DROOG, *Bull. Acad. roy. Belg.*, 1896. — 4) BOORSMA, *Mededeel. s' Lands Plantentuin*, 1900. — 5) OERSTEDT, *Schweigg. Journ.*, Bd. XXIX, p. 80 (1820). — 6) WINCKLER, *Lieb. Ann.*, Bd. XXVI, p. 89 (1828). — 7) STENHOUSE, *Lieb. Ann.*, Bd. XCV, p. 106 (1855). — 8) TSCHIRCH u. OESTERLE, *Anatom. Atlas d. Pharmakognosie* (1900), p. 334. — 9) A. HERLANT, *Just bot. Jahresber.*, 1895, Bd. II, p. 378. — 10) Vgl. G. SPICA, *Gazz. chim. ital.*, Vol. XIV, p. 199 (1884). — 11) H. MOLISCH, *Histochemie pflanzl. Genußmittel* (1891), p. 27. Vgl. auch TSCHIRCH u. OESTERLE, l. c., p. 106. — 12) W. JOHNSTONE, *Chem. News*, Vol. LVIII, p. 235. — 13) Vgl. H. G. MADAN, *Proc. chem. soc.*, Vol. XVII, p. 127 (1901). — 14) J. PELLETIER, *Ann. chim. phys.* (2), Tome XVI, p. 337 (1821). — 15) WERTHEIM u. ROCHLEDER, *Lieb. Ann.*, Bd. LIV, p. 255 (1845); Bd. LXX, p. 58 (1849); ANDERSON, *ibid.*, Bd. LXXV, p. 82; Bd. LXXXIV, p. 345; CAHOURS, *Compt. rend.*, Tome XXXIV, p. 564; *Ann. chim. phys.* (3), Tome XXXVIII, p. 76 (1853).

KELLER¹⁾. Die Restituierung des Piperins aus seinen Spaltungsprodukten gelang 1882 RÜGHEIMER²⁾. KÖNIGS³⁾ bewies 1881, daß das Piperidin Hexahydropyridin ist, indem ihm die wechselseitige Umwandlung beider Stoffe glückte. Durch die Schule FITTIGS⁴⁾ wurde die Konstitution der Piperinsäure aufgeklärt; da diese Säure bei Oxydation mit KMnO_4 Piperonal und Piperonylsäure (Protokatechusäuremethylenester) liefert und ihre ungesättigte Seitenkette bei der Oxydation Traubensäure gibt, stellte sich die Konstitution der Piperinsäure als folgende heraus:



Durch LADENBURG und SCHOLZ⁵⁾ wurde diese Konstitution auf dem Wege der Synthese der Säure bestätigt. Dem Piperinsäure-Piperidin-ester oder dem natürlichen Piperin ist demnach die Konstitution:



zuzuteilen.

In *Piper ovatum* kommt nach den Untersuchungen von DUNSTAN und GARNETT⁶⁾ ein vom Piperin verschiedenes Alkaloid, das Piperovatin $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{NO}_2$, vor, welches aber mit dem Piperin $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{NO}_3$ verwandt sein könnte. Die genannten Autoren vermuten, daß das Piperovatin mit dem Pyrethrin von BUCHHEIM⁷⁾ identisch sei. Die auf dem relativ reichlichen Vorkommen von Piperin in dem Pfeifernährgewebe basierende Vermutung von MOLISCH, daß das Piperin ein Aminosäuren physiologisch analoges intermediäres Stoffwechselprodukt darstelle, ist aus vielen anderen Gründen unwahrscheinlich. Die Kawawurzel von *Piper methysticum*⁸⁾ führt ebenfalls ein Alkaloid.

Für die übrigen Gruppen der Apetalen ist das Vorkommen von Alkaloiden sehr sporadisch bekannt und zum Teil zweifelhaft. Ein Alkaloid soll in den Blättern von *Betula alba* vorkommen⁹⁾. Im Samen von *Humulus lupulus* soll neueren Untersuchungen¹⁰⁾ zufolge wirklich ein Alkaloid vorhanden sein, während frühere Angaben bei der Nachuntersuchung sich als verdächtig herausstellten¹¹⁾. Kontrovers ist sodann das Vorkommen von Alkaloiden bei *Cannabis sativa*, wo PREOBRASHENSKI¹²⁾ (im Haschisch) Nikotin nachgewiesen haben wollte, während spätere

1) v. BABO u. KELLER, Journ. prakt. Chem., Bd. LXXII, p. 53; Lieb. Ann., Bd. CV, p. 317 (1858). — 2) RÜGHEIMER, Ber. chem. Ges., Bd. XV, p. 1390 (1882). — 3) KÖNIGS, Ber. chem. Ges., Bd. XII, p. 2341 (1879); Bd. XIV, p. 1856 (1881). — 4) FITTIG, Lieb. Ann., Bd. CLII, p. 35, 56 (1869); Bd. CLIX, p. 129 (1871); Bd. CLXVIII, p. 94 (1873); Bd. CCXVI, p. 171 (1883); Bd. CCXXVII, p. 31 (1885). — 5) LADENBURG u. SCHOLZ, Ber. chem. Ges., Bd. XXVII, p. 2958 (1894). — 6) W. DUNSTAN u. H. GARNETT, Journ. chem. soc., 1895, Vol. I, p. 94; Chem. Centr., 1895, Bd. I, p. 492; 1896, Bd. I, p. 208. — 7) BUCHHEIM, Arch. exper. Pathol., Bd. V, p. 458 (1876). — 8) LAVIALLE, P. SIEDLER, Verhandl. Naturforsch.-Versamml., Kassel, 1903, Bd. II, 1, p. 114. — 9) Vgl. CAESAR u. LORENTZ, Just bot. Jahresber., 1897, Bd. II, p. 19. — 10) HANTKE u. KREMER, Just bot. Jahresber., 1900, Bd. II, p. 24; E. HANTKE, Chem. Centr., 1903, Bd. I, p. 1099. — 11) Vgl. LADENBURG, Ber. chem. Ges., Bd. XIX, p. 783 (1886) über die Entdeckung des „Hopein“ durch WILLIAMSON, Chem.-Ztg., 1886. — 12) W. PREOBRASHENSKI, Just bot. Jahresber., 1876, Bd. II, p. 840.

Forscher [SIEBOLD und BRADBURY¹⁾, ARUTINJANZ²⁾, HAY³⁾, KENNEDY⁴⁾] als „Cannabinin“, „Tetanocannabin“ andere Alkaloide im Hanf angaben. Von anderer Seite [DENZEL, JAHNS, neuestens von HUMPHREY⁵⁾], wurde das Vorhandensein anderer Basen als des Choline im Hanf überhaupt in Abrede gestellt. MARINO ZUCCO und VIGNOLO⁶⁾ fanden aber ebenfalls Alkaloid im indischen Hanf. GRESHOFF⁷⁾ führt von javanischen Urticaceen als alkaloidhaltig an: *Celtis reticulosa* Miq. (im Holz ein leicht zersetzliches Alkaloid), *Elatostemma macrophyllum* Brong., *Covellia hispida* Miq. und *Ficus altissima* Bl.

Aus verschiedenen Aristolochiaarten sind alkaloidartige stickstoffhaltige Bestandteile dargestellt worden, die sich jedoch bisher mit dem Pyridin nicht in Beziehung bringen ließen. Dies gilt von FERGUSSONS⁸⁾ Aristolochin aus *Ar. reticulata* Nutt., von dem gleichnamigen Stoff, welchen POHL⁹⁾ in *A. Clematitis*, *longa* und *rotunda* auffand, und von dem durch HESSE¹⁰⁾ beschriebenen Aristolochin aus *A. argentina*. Man weiß auch noch nicht, ob diese Präparate denselben Stoff betreffen oder verschiedene Alkaloide darstellen.

Von der Wurzel der *Phytolacca decandra* hat PRESTON¹¹⁾ ein Alkaloid, Phytolaccin angegeben, von dem aber nähere Daten fehlen.

Aus der Reihe der Ranales, deren Familien häufig alkaloidführende Pflanzen aufweisen, sind, soweit die Konstitution der Basen bekannt geworden ist, nur Isochinolinderivate anzuführen; die Alkaloide unbekannter Natur, welche aus Pflanzen dieser Gruppe dargestellt sind, wollte man im Anschluß an jene Isochinolinderivate in § 7 nachsehen. *Sarracenia purpurea* soll nach HÉTET¹²⁾ ein Alkaloid enthalten.

Von Cruciferen führt der Goldlack nach REEB¹³⁾ in den Samen ein Alkaloid, das Cheiranthin $C_{18}H_{35}N_3O_{17}$, und nach ZOPF¹⁴⁾ ist *Erysimum crepidifolium* ebenfalls eine alkaloidhaltige Pflanze.

E. Fortsetzung: Die Alkaloide der Leguminosen.

Im Gegensatz zu den Rosaceen, von denen man noch keine alkaloidhaltige Pflanze kennt, führen Leguminosen häufig Alkaloide, welche zum Teil als Pyridinbasen sicher erkannt sind. Unter den alkaloidhaltigen Leguminosen befinden sich bisher nur wenige Mimosoideen. GRESHOFF⁷⁾ gab als alkaloidhaltig an die javanische *Acacia tenerrima* Jungh., *Albizia lucida* und *Pithecolobium Saman* (*Pithecolobin*). Alle anderen zu erwähnenden Alkaloidpflanzen¹⁵⁾ sind Papilionaten. Es ist von letzteren zunächst eine Reihe von Sophoreen, Podalyrien und Genisteen namhaft zu machen, welche häufig Alkaloide enthalten; die

1) L. SIEBOLD u. T. BRADBURY, Just bot. Jahresber., 1881, Bd. I, p. 72. — 2) S. ARUTINJANZ, Just bot. Jahresber., 1882, Bd. I, p. 69. — 3) M. HAY, Pharm. Journ. Tr. (3), Bd. XIII, p. 998 (1883). — 4) G. W. KENNEDY, Chem.-Ztg., 1886. — 5) J. DENZEL, Tageblatt Naturforsch.-Vers., Magdeburg, 1884, p. 86; E. JAHNS, Arch. Pharm., Bd. CCXXV, p. 479 (1887); J. HUMPHREY, Pharm. Journ., 1902, 3. Mai. — 6) MARINO ZUCCO u. VIGNOLO, Chem. Centr., 1895, Bd. I, p. 1069. — 7) GRESHOFF, Ber. chem. Ges., Bd. XXIII, p. 3537 (1890); Ber. pharm. Ges., Bd. IX, p. 214 (1899). — 8) J. A. FERGUSON, Amer. journ. pharm. (4), Vol. XVIII, p. 481 (1887). — 9) J. POHL, Arch. exper. Pathol., Bd. XXIX, p. 282 (1891). — 10) O. HESSE, Arch. Pharm., Bd. CCXXXIII, p. 684 (1895). — 11) E. PRESTON, Amer. journ. pharm., 1884, p. 567. — 12) F. HÉTET, Compt. rend., Tome LXXXVIII, p. 185 (1879). — 13) M. REEB, Arch. exper. Pathol., Bd. XLIII, p. 130 (1899). — 14) ZOPF, Zeitschr. f. Naturwiss., 1894. — 15) *Gleditschia triacanthos*, welche als alkaloidhaltig angegeben wurde, enthält nach PAUL und COWNLEY, Pharm. Journ. Tr., 1887 (Ber. chem. Ges., Bd. XXI, p. 143 [Ref.] [1888]) kein Alkaloid.

wichtigsten und bekanntesten Basen dieser Pflanzen sind Spartein und Cytisin, sowie die Lupinenalkaloide.

Das Spartein aus *Cytisus scoparius* Lk., zuerst von STENHOUSE¹⁾ 1851 dargestellt, mit der Zusammensetzung $C_{15}H_{26}N_2$, sauerstofffrei, liefert durch verschiedene Prozesse Pyridin, als dessen Derivat es anzusehen ist [AHRENS²⁾]. Spartein ist eine flüssige Base. Nach WACKERNAGEL und WOLFFENSTEIN³⁾ ist im Spartein ein Pyridin- und ein Pyrrolidinring anzunehmen und es kommt ihm sicher ein gesättigtes bicyklisches Ringsystem zu. WILLSTÄTTER und MARX⁴⁾ zeigten, daß Spartein auch im Samen von *Lupinus luteus* vorkommt und mit dem Lupinin früherer Autoren identisch ist.

Cytisin $C_{11}H_{14}N_2O$ darf nach den Arbeiten von PARTHEIL⁵⁾ und PLUGGE⁶⁾ als ein zahlreichen Genisteen eigentümliches Alkaloid angesehen werden. CHEVALIER und LASSAIGNE⁷⁾ fanden es 1818 zuerst in *Laburnum vulgare* auf. HUSEMANN und MARMÉ⁸⁾ wiesen Cytisin in den Samen zahlreicher einheimischer Cytisusarten nach; Blätter, Blüten, unreife Hülsen von *Laburnum alpinum* sind ebenfalls cytisinhaltig. Als cytisinhaltige Pflanzen wurden ferner erkannt Genistaarten, *Ulex europaeus*, mehrere Sophoraarten; alle Thermopsisarten sowie *Baptisia tinctoria* und *Anagris foetida* aus der nahe verwandten Gruppe der Podalyrien; *Lotus suaveolens* Pers., *Colutea orientalis* Lam., *Euchresta Horsfieldii* Benn. Cytisinfrei sind unsere einheimischen Genistaarten und *Cytisus nigricans*. Identisch mit Cytisin ist nach BUCHKA und MAGALHAES⁹⁾ und PARTHEIL¹⁰⁾ das Ulexin aus den Samen von *Ulex europaeus* [GERRARD¹¹⁾], ferner das Sophorin, welches WOOD¹²⁾ von *Sophora speciosa* beschrieben hatte und auch das Baptitoxin von *Baptisia*. Fraglich ist der Cytisingehalt von den Samen der *Coronilla varia* und *foetida* L. Cytisin ist sublimierbar, hat die Eigenschaften einer zweisäurigen Base. Mit Natronkalk destilliert, gibt Cytisin Pyridin, Pyrrol und eine Base $C_9H_{13}N$; nach MAGALHAES¹³⁾ ist Cytisin eine sekundäre Base. Im übrigen ist die Konstitution des Cytisin noch wenig aufgeklärt¹⁴⁾.

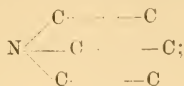
1) STENHOUSE, Lieb. Ann., Bd. LXXVIII, p. 15 (1851). — 2) F. AHRENS, Ber. chem. Ges., Bd. XX, p. 2218 (1887); Bd. XXI, p. 825 (1888); Bd. XXIV, p. 1095 (1891); Bd. XXV, p. 3607 (1892); Bd. XXVI, p. 3035 (1893); Bd. XXX, p. 195 (1897). Auch G. BERNHEIMER, Gazz. chim. ital., Vol. XIII, p. 451 (1883). Darstellung von Spartein: HONDÉ, Arch. Pharm., 1886, p. 104. Konstitution: MOUREU u. VALEUR, Compt. rend., Tome CXXXVII, p. 194 (1903). — 3) R. WACKERNAGEL u. R. WOLFFENSTEIN, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVII, p. 3238 (1904). Vgl. auch Ch. MOUREU u. A. VALEUR, Journ. pharm. chim. (6), Tome XVIII, p. 502 (1904). — 4) R. WILLSTÄTTER u. W. MARX, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVII, p. 2351 (1904). — 5) A. PARTHEIL, Ber. chem. Ges., Bd. XXIII, p. 3201 (1890); Arch. Pharm., Bd. CCXXXII, p. 161, 486 (1894); Bd. CCXXX, p. 448 (1892). — 6) P. C. PLUGGE, Arch. Pharm., Bd. CCXXXIX, p. 48, 561; Bd. CCXXXII, p. 444 (1894); Bd. CCXXXIII, p. 294 u. 430 (1895); PLUGGE u. A. RAUWERDA, Chem. Centr., 1896, Bd. II, p. 1120; 1898, Bd. I, p. 260. — 7) CHEVALIER u. LASSAIGNE, Journ. pharm. chim., Tome IV, p. 340 (1818). — 8) HUSEMANN u. MARMÉ, Zeitschr. f. Chem., Bd. I, p. 161 (1865); Neues Jahrb. f. Chem., Bd. XXVI, p. 172; Bd. XXXI, p. 193. — 9) BUCHKA u. MAGALHAES, Ber. chem. Ges., Bd. XXIV, p. 253, 674 (1891). — 10) PARTHEIL, Ber. chem. Ges., Bd. XXIII, p. 3201 (1890); Bd. XXIV, p. 634 (1891). — 11) W. GERRARD, Chem. Centr., 1886, p. 882; 1890, Bd. II, p. 245; GERRARD u. SYMONS, Pharm. Journ. Tr., Vol. XIX, p. 1029 (1889); Vol. XX, p. 1017 (1890). — 12) WOOD, Pharm. Journ. Tr. (3), Vol. VII, p. 284 (1877); Vol. VIII, p. 283 (1878). — 13) A. MAGALHAES, Über Cytisin, Dissert. Göttingen, 1891. — 14) Zur Cytisinchemie vgl. noch J. LAMMERS, Arch. Pharm., Bd. CCXXXV, Heft 5 (1897); M. FREUND u. A. FRIEDMANN, Ber. chem. Ges., Bd. XXXIV, p. 605 (1901); FREUND, ibid., Bd. XXXVII, p. 16 (1904); A. RAUWERDA, Chem. Centr., 1900, Bd. II, p. 268.

Matrin $C_{15}H_{24}N_2O$, ein mit Lupanin isomeres Alkaloid, entdeckte NAGAI in der Wurzel von *Sophora angustifolia*. Es ist nach PLUGGE¹⁾ vom Cytisin sicher verschieden. Anagyrin ist neben Cytisin im Samen von *Anagyris foetida* enthalten²⁾. Gefunden wurde es zuerst von HARDY und GALLOIS³⁾ und von REALE⁴⁾. KLOSTERMANN⁵⁾ gab dem Anagyrin die Formel $C_{15}H_{22}N_2O$ und hält es für ein Butylecytin.

In Lupinusarten wurden drei Alkaloide aufgefunden, welche vorzüglich in den Samen vorkommen: Spartein, ferner das Lupinin $C_{16}H_{19}NO$, und Lupanin $C_{15}H_{24}N_2O$. Der Gesamtalkaloidgehalt der Samen verschiedener Lupinusarten beträgt nach TÄUBER⁶⁾ bei *Lup. Cruihshankii* 1 Proz., *luteus* 0,81 Proz., *albus* 0,51 Proz., *polyphyllus* 0,48 Proz., *termis* 0,39 Proz., *angustifolius* 0,29 Proz., *hirsutus* 0,02 Proz. Damit stimmen auch die von HILLER⁷⁾ ermittelten Zahlen ziemlich überein. Lupinin und Lupanin sind feste Stoffe; Spartein stimmt wesentlich mit der von SIEWERT⁸⁾ untersuchten Substanz überein. In der gelben Lupine und deren schwarzsamigen Varietät kommt Lupinin und Spartein gemeinsam vor; das Lupanin, ein nach den Erfahrungen von E. SCHMIDT, DAVIS und GERHARD⁹⁾, sowie nach SOLDAINI¹⁰⁾ racemischer Stoff, kommt bei *Lupinus albus* und *angustifolius* in seiner racemischen und rechtsdrehenden Form vor; Lupanin ist auch bei *perennis* und *polyphyllus* vorhanden; nach E. SCHMIDT und BERGH¹¹⁾ ist in *Lup. perennis* Lupanin das Hauptalkaloid. Obwohl sich schon ältere Autoren: 1835 CASSOLA¹²⁾, 1867 SIEWERT und EICHHORN¹³⁾ mit den Lupinusbasen befaßt hatten, wurde doch erst durch die auf LIEBSCHERS Untersuchungen¹⁴⁾ folgenden Arbeiten von BAUMERT¹⁵⁾ und HAGEN¹⁶⁾ Klarheit über die verschiedene Natur der einzelnen Lupinusalkaloide gewonnen, und auch CAMPANI und GRIMALDI¹⁷⁾, sowie SOLDAINI¹⁸⁾ erwarben sich um die Kenntnis dieser Stoffe Verdienste. Versuche, die Konstitution der Lupinusbasen zu bestimmen, liegen vor von SOLDAINI¹⁹⁾, welcher fand, daß das Lupanin bei der Oxydation Pyrrol liefert, sowie von WILLSTÄTTER²⁰⁾ bezüglich des

- 1) P. C. PLUGGE, Arch. Pharm., Bd. CCXXXIII, p. 441 (1895). — 2) Vgl. PARTHEIL u. SPASSKI, Apothek.-Ztg., 1895, p. 903; E. SCHMIDT, Arch. Pharm., Bd. CCXXXVIII, p. 184 (1900). — 3) E. HARDY u. N. GALLOIS, Compt. rend., Tome CVII, p. 247 (1889); Journ. pharm. chim., 1889, p. 14. — 4) N. REALE, Gazz. chim. ital., Vol. XVII, p. 325 (1887). — 5) M. KLOSTERMANN, Chem. Centr., 1899, Bd. I, p. 1130; E. SCHMIDT, Arch. Pharm., Bd. CCXXXVIII, p. 184 (1899); F. M. LITERSCHIED, ibid., p. 191. — 6) E. TÄUBER, Landw. Versuchst., Bd. XXIX, p. 451 (1883). — 7) E. HILLER, Versuchst., Bd. XXXI, p. 336 (1884). — 8) SIEWERT, Versuchst., Bd. XII, p. 306 (1867). — 9) E. SCHMIDT, Pharm. Centralhalle, 1896, Bd. XXXVII, p. 538; Arch. Pharm., Bd. CCXXXV, p. 192 (1897); L. SHERMAN DAVIS, Arch. Pharm., Bd. CCXXXV, p. 199 ff. (1897); K. GERHARD, ibid., p. 342, 355; J. CALLEN, ibid., Bd. CCXXXVII, p. 566 (1898); E. SCHMIDT u. L. BEREND, ibid., Bd. CCXXXV, p. 262 (1897). — 10) SOLDAINI, Arch. Pharm., Bd. CCXXXV, p. 368 (1897). — 11) E. SCHMIDT, Arch. Pharm., Bd. CCXLII, p. 409 (1904); G. FR. BERGH, ibid., p. 416. — 12) CASSOLA, Berzelius' Jahresber., Bd. XV, p. 343 (1836). — 13) EICHHORN, Landw. Versuchst., 1867, p. 272. — 14) G. LIEBSCHER, Centr. Agrikult., Bd. X, p. 180 (1880). — 15) G. BAUMERT, Ber. chem. Ges., Bd. XIV, p. 1150, 1321, 1880, 1882 (1881); Bd. XV, p. 1951, 631, 634 (1882); Lieb. Ann., Bd. CCXIV, p. 361 (1882); Lieb. Ann., Bd. CCXXVII, p. 207 (1885); Arch. Pharm., Bd. CCXXIV, p. 49 (1886). — 16) HAGEN, Lieb. Ann., Bd. CCXXX, p. 367 (1885). — 17) CAMPANI, Staz. sperim., Vol. IX, p. 207 (1880); CAMPANI u. BETTELLI, Ber. chem. Ges., Bd. XIV, p. 2253 (1881); CAMPANI u. GRIMALDI, Gazz. chim. ital., Vol. XXI, p. 432 (1891). — 18) SOLDAINI, Rendiconti Line. (4), Vol. VII, p. 469 (1891); Gazz. chim. ital., Vol. XXIII, p. 143 (1893); Vol. XXV, p. 352 u. 365 (1895). — 19) SOLDAINI, Chem. Centr., 1902, Bd. I, p. 669; 1903, Bd. I, p. 930; 1903, Bd. II, p. 839. — 20) R. WILLSTÄTTER, Verh. d. Naturforsch.-Ges., 1901, Bd. II 2, p. 647 (Hamburg); Ber. chem. Ges., Bd. XXXV, p. 1910 (1902).

Lupinins, in welchem ein bicyklisches System nach Analogie der „zweiten Hälfte“ des Cinchonins vermutet wird:

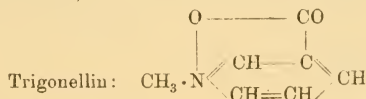


auch lieferte WILLSTÄTTER den Nachweis, daß dem Lupinin nicht die BAUMERTSche Formel $\text{C}_{21}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_2$, sondern die oben angeführte Zusammensetzung $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{NO}$ zugesprochen werden muß.

Retamin ist endlich eine aus den jungen Zweigen und der Rinde von *Genista sphaerocarpa* von BATTANDIER und MALOSSE¹⁾ isolierte Base von der Zusammensetzung $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}$; sie könnte ein Oxysparteïn sein, ist jedoch von den künstlichen Oxysparteïnen, die man kennt, verschieden.

Aus den übrigen Tribus der Papilionaceen sind viel weniger alkaloidhaltige Pflanzen bekannt.

Trigonellin $\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2$ ist die von JAHNS²⁾ in den Samen der *Trigonella Foenum graecum* gefundene Base, die durch SCHULZE und FRANKFURT³⁾ auch für *Pisum sativum* und *Cannabis sativa* angegeben worden ist; sie soll sogar in *Avena* vorkommen, und wurde von THOMS⁴⁾ außerhalb der Leguminosengruppen auch für die Samen von *Strophanthus hispidus* und *Kombé* konstatiert. Das Trigonellin ist mithin eine der wenigen Pyridinbasen von weiter verbreitetem Vorkommen. Die Konstitution des Trigonellins ist bekannt; es handelt sich um ein Methylbetain der Nikotinsäure, wie JAHNS feststellen konnte:



Es konnte auch synthetisch dargestellt werden. Nach MOOSER⁵⁾ enthalten ferner die Samen von *Arachis* ein Alkaloid: Arachin $\text{C}_5\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}$.

Die übrigen von Papilionaceen angegebenen Alkaloide sind fast gänzlich ihrer chemischen Natur nach unbekannt. Das Physostigmin oder Eserin aus den Kotyledonen der reifen Samen von *Physostigma venenosum* Balf., von JOBST und HESSE⁶⁾ 1864 entdeckt, hat die Zusammensetzung $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_2$. Ob es mit den in *Mucuna*arten vorkommenden Basen etwas zu tun hat, ist zweifelhaft⁷⁾. HARNACK⁸⁾ hatte außer Eserin von den Physostigmasamen noch ein zweites Alkaloid: Calabarin angegeben, welches aber nach EHRENBERG⁹⁾ nur ein Zersetzungsprodukt des Eserin darstellt. Das von HARDY und GALLOIS¹⁰⁾, sowie HARNACK¹¹⁾

1) BATTANDIER u. TH. MALOSSE, Compt. rend., Tome CXXV, p. 360 (1897) u. p. 450. — 2) E. JAHNS, Ber. chem. Ges., Bd. XVIII, p. 2518 (1885); Bd. XX, p. 2840 (1887). Vgl. auch HANTZSCH, ibid., Bd. XIX, p. 31 (1886). Synthese: A. PICTET u. GENEQUAND, ibid., Bd. XXX, p. 2122 (1897). — 3) E. SCHULZE u. S. FRANKFURT, Ber. chem. Ges., Bd. XXVII, p. 769 (1894). Ferner F. MARINO-ZUCCO u. G. VIGNOLO, Ber., Bd. XXVIII, p. 558 (Ref.) (1895). — 4) THOMS, Ber. chem. Ges., Bd. XXXI, p. 271, 404 (1898). — 5) W. MOOSER, Landwirtschaftl. Versuchsstat., Bd. XL, p. 321 (1904). — 6) JOBST u. HESSE, Lieb. Ann., Bd. CXXIX, p. 115. Über kristallisiertes Eserin, ORLOFF, Chem. Centr., 1897, Bd. I, p. 1214. — 7) *Mucuna*: HOLMES, Pharm. Journ. Tr. (3), Vol. IX, p. 913; DRIESSEN-MAREEUW, Just bot. Jahresber., 1901, Bd. II, p. 22. — 8) E. HARNACK u. L. WITKOWSKI, Arch. exper. Pathol., Bd. V, p. 401 (1876); Bd. XII, p. 335 (1880); A. POEHL, Just Jahresber., 1880, Bd. I, p. 348. — 9) A. EHRENBERG, Chem. Centr., 1894, Bd. II, p. 439. — 10) N. GALLOIS u. E. HARDY, Bull. soc. chim., Tome XXVI, p. 39 (1876). — 11) E. HARNACK u. ZABROCKI, Arch. exper. Path., Bd. XV, p. 403 (1882); HARNACK, Berl. klin. Wochenschr., 1895, p. 159; Arch. Pharm., Bd. CCXXXIV, p. 561 (1896).

studierte Alkaloid der Rinde von *Erythrophloeum guineense* und anderer Arten dieser Gattung: Erythrophloein $C_{28}H_{48}NO_7$; das Paucin¹⁾ aus der Frucht von *Pentaclethra macrophylla*, $C_{27}H_{39}N_3O_5$; das Nikoulin aus *Robinia Nicou* (Aubl.) [GEOFFROY²⁾]; die von *Oxytropis Lamberti* angegebene Base³⁾, ferner die nach GRESHOFF⁴⁾ von *Erythrina Broteroi* Hassk. und *Crotalaria retusa* angegebenen Alkaloide sind nicht näher bekannt.

Die Physiologie der bei Leguminosen vorkommenden Alkaloide wurde noch nicht in Untersuchung genommen.

Die Basen der Erythroxylenarten.

Die meisten Erythroxylenarten scheinen nach den Untersuchungen von ELJKMAN⁵⁾ und LIEBERMANN⁶⁾ in Rinde und Blättern reich an Alkaloiden zu sein. Für den Gesamtalkaloidgehalt verschiedener (javanischer) Arten gab ELJKMAN folgende Werte an:

	Rinde	Blätter
Erythroxylen Coca	0,976 Proz. (³ / ₄ hiervon Cocain)	1,3196 Proz.
„ montanum	0,035 „	0,1281 „
„ retusum	0,041 „	0,1675 „
(Sethia) acuminatum	—	0,125 „
„ laurifolium	—	0,1605 „

Die vorkommenden Alkaloide, deren Physiologie ebenfalls noch ihrer Bearbeitung harret, sind 9 an der Zahl, durchaus der Gattung Erythroxylen eigen, bieten aber teilweise interessante Beziehungen zu den Tropinbasen der Solanaceen. Alle enthalten den fünfgliedrigen Pyrrolidinring. Man kann sie von einer gemeinsamen Muttersubstanz dem „Ekgonin“ $C_9H_{15}NO_3$ ableiten. Diese Basen sind folgende:

Cocain $C_{17}H_{21}NO_4$	Tropacocain $C_{15}H_{19}NO_2$
Cinnamylcocain $C_{19}H_{23}NO_4$	Hygrin $C_8H_{15}NO$
α - und β -Truxillin $(C_{19}H_{23}NO_4)_2$	Cusk-hygrin $C_{13}H_{24}NO$
Benzoylekgonin $C_{16}H_{19}NO_4$	Methylcocain $C_{13}H_{24}NO_2$

Die 4 erstgenannten sind in den Blättern aller Kulturvarietäten von *E. Coca* vorgefunden worden. Das Cocain wurde 1860 durch NIE-MANN⁷⁾ aus Cocablättern isoliert, wo es das Hauptalkaloid (bis 1 Proz.) darstellt. Es wird bekanntlich wegen seiner merkwürdigen anästhesierenden Wirkungen in großem Umfange medizinisch verwendet. LOSSEN⁸⁾ erkannte, daß Cocain durch Säuren leicht hydrolysiert wird unter Bildung von Methylalkohol, Benzoesäure und der Base Ekgonin:

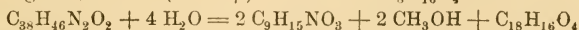


Kochen mit Wasser zerlegt in Benzoyl-Ekgonin und Methylalkohol [EINHORN⁹⁾]. Auch die Vereinigung der Spaltungsprodukte zu Cocain ist gelungen [MERCK, SKRAUP¹⁰⁾]. Die Entdeckung, daß Cocain Methyl-

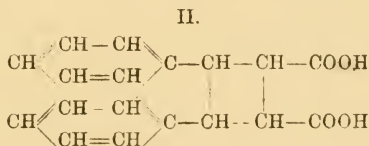
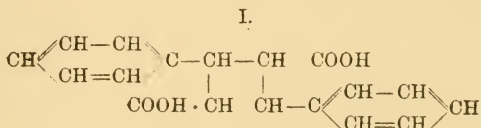
1) E. MERCK, Chem. Centr., 1895, Bd. I, p. 434. — 2) E. GEOFFROY, Ann. inst. colon. Marseille, 1895, T. III, p. 1. — 3) PRESCOTT, Amer. journ. pharm., Vol. L, p. 564 (1878). — 4) M. GRESHOFF, Ber. chem. Ges., Bd. XXIII, p. 3537 (1890). — 5) ELJKMAN, Ann. jard. bot. Buitenzorg, T. VII, p. 224 (1888). — 6) LIEBERMANN, Ber. chem. Ges., Bd. XXII, p. 22 u. 675 (1889). — 7) A. NIE-MANN, Lieb. Ann., Bd. CXIV, p. 213 (1860). — 8) W. LOSSEN, Lieb. Ann., Bd. CXXXIII, p. 351. — 9) EINHORN, Ber. chem. Ges., Bd. XXI, p. 47 (1888). — 10) W. MERCK, Ber. chem. Ges., Bd. XVIII, p. 2264 (1885); ZD. SKRAUP, Monatshefte Chem., Bd. VI, p. 560 (1885); EINHORN, l. c. u. p. 3335; Bd. XXII, p. 619 (Ref.) (1889).

benzylekgonin ist, war praktisch wichtig, weil man nun aus dem aus den „Nebenalkaloiden“ erhältlichen Ekgonin künstliches Cocain herstellen kann¹⁾. Unter diesen Nebenalkaloiden ist eine Reihe von Ekgoninestern bekannt geworden:

Das Cinnamylcocain ist ein Ekgonin-Zimmtsäureester; es ist sehr reichlich in javanischen Cocablättern gefunden worden [GIESEL, LIEBERMANN²⁾]. Das α - und β -Truxillin von HESSE³⁾ ursprünglich im Gemenge als „Cocamin“ beschrieben, wurde von LIEBERMANN⁴⁾ aufgeklärt, welcher die beiden isomeren Basen schied, und zeigte, daß beide bei der Verseifung mit Barythydrat Ekgonin, Methylalkohol und eine Säure ergeben, die als (α und β) Truxillsäure $C_8H_{16}O_4$ bezeichnet wurde:

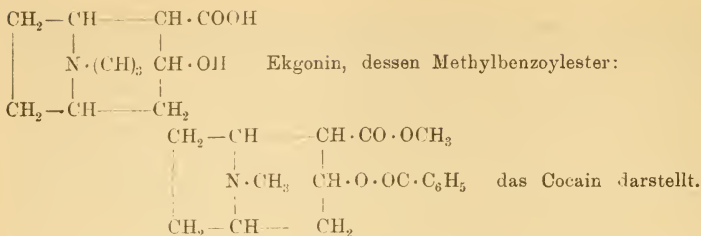


LIEBERMANN und seine Schüler⁵⁾ klärten auch die Konstitution der Truxillsäuren auf. Es handelt sich um Polymere der Zimmtsäure ohne doppelte Bindung: Tetramethylenderivate der Form:



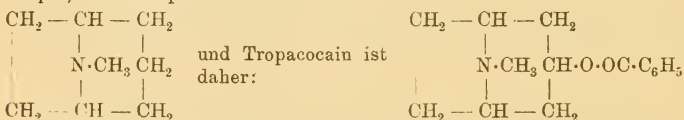
Von der Muttersubstanz dieser Ester, zu denen auch das native Benzoylekgonin⁶⁾ noch gehört, dem Ekgonin selbst, zeigte STÖER⁷⁾, daß es, mit Zinkstaub destilliert Äthylpyridin liefert; EINHORN⁸⁾ entdeckte, daß das Anhydro-ekgonin, mit Salzsäure erhitzt, neben CO_2 eine mit dem Tropidin identische Base gibt, somit Tropidinkarbonsäure ist. WILLSTÄTTER⁹⁾, der verdiente Erforscher der Solanaceenalkaloide und Tropinbasen, stellte auch alsbald die Ekgoninform fest, welche nach WILLSTÄTTER und MÜLLER¹⁰⁾ als β -Karbonsäure des Tropins folgende Kombination des Pyridin- und Pyrrolidinrings darstellt:

- 1) LIEBERMANN, Ber. chem. Ges., Bd. XXI, p. 3196; Bd. XXVII, p. 2051; EINHORN u. WILLSTÄTTER, Ber. chem. Ges., Bd. XXVII, p. 1523 (1894). — 2) GIESEL, Pharm. Ztg., Bd. XXXIV, p. 516 (1889); LIEBERMANN, Ber. chem. Ges., Bd. XXI, p. 3372. — 3) O. HESSE, Ber. chem. Ges., Bd. XXII, p. 665; Lieb. Ann., Bd. CCLXXI, p. 180. — 4) LIEBERMANN, Ber. chem. Ges., Bd. XXI, p. 2342; Bd. XXII, p. 672 (1889). — 5) Vgl. Ber. chem. Ges., Bd. XXI, p. 2342; Bd. XXII, p. 124, 130, 680, 782, 2240, 2256, 2261; Bd. XXIII, p. 317, 2516; Bd. XXIV, p. 2589; Bd. XXV, p. 90; Bd. XXVI, p. 834; H. LANGE, Bd. XXVII, p. 1409, 1416; Bd. XXXI, p. 2095; HAUSMANN, ibid., Bd. XXII, p. 2023. Synthese: C. N. RIIBER, Ber. chem. Ges. Bd. XXXV, p. 2411 (1902). — 6) Vgl. SKRAUP, Monatshefte Chem., Bd. VI, p. 556 (1885); MERCK, Ber. chem. Ges. Bd. XVIII, p. 1594. — 7) STÖER, Ber. chem. Ges., Bd. XXII, p. 1126 (1889). — 8) EINHORN, Ber. chem. Ges., Bd. XXII, p. 399 (1889). — 9) WILLSTÄTTER, Ber. chem. Ges., Bd. XXX, p. 2679 (1897); Bd. XXXI, p. 1534, 2498. — 10) WILLSTÄTTER u. W. MÜLLER, Ber. chem. Ges., Bd. XXXI, p. 1212, 2655 (1896).



Cocain ist ein racemischer Stoff, in seiner d- und l-Modifikation bekannt; letztere ist das Hauptalkaloid der Cocablätter. Cocain ist durch seine hohe Löslichkeit in Petroläther ausgezeichnet vor anderen Pflanzenbasen. Zur Identifizierung von Cocain wurden mehrere Reaktionen empfohlen. FERREIRA DA SILVA¹⁾ dampft festes Alkaloid mit etwas Salpetersäure ein, versetzt den Rückstand mit 1–2 Tropfen alkoholischer KHO, worauf beim Verreiben mit dem Glasstabe ein pfeffermünzartiger Geruch auftritt. Kein anderes aus wässerig-ammoniakalischer Lösung durch Benzin ausziehbares Alkaloid gibt diese Reaktion. SIEMSEN²⁾ findet, daß das durch 5 Minuten langes Erhitzen von 0,1 g Cocainsalz mit 1 ccm H₂SO₄ auf 100° erhaltene, und mit 2 ccm Wasser verdünnte Reaktionsprodukt mit Natriummolybdat und Ferrocyankali einen braunroten Niederschlag gibt, wie kein anderes Alkaloid. Beim Erhitzen von Cocain mit alkoholischer Kalilauge tritt merklicher Geruch nach Benzoesäuremethylester auf. Eine jodometrische Methode zur Cocainbestimmung ist von GARSED und COLLIE³⁾ ausgearbeitet worden. GÜNTHER⁴⁾ wies das Vorkommen von Methylcocain im Handelscocain nach; dieses Alkaloid ist seinem Verhalten nach als Äthylbenzoyl-ekgonin oder Homococain aufzufassen.

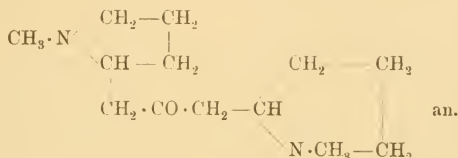
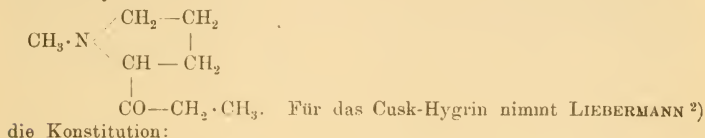
Das von GIESEL⁵⁾ in javanischen Cocablättern gefundene Tropicocain oder Benzoyl- ψ -tropein C₁₅H₁₉NO₂ hat LIEBERMANN⁶⁾ näher untersucht. Beim Erhitzen mit Salzsäure gibt es Benzoesäure und die Base C₈H₁₅NO: Pseudotropin, welche von dem aus Hyoscin darstellbaren Produkte gänzlich verschieden ist. Es ist ein Stereoisomeres zum Tropin, und entspricht der Formel



Das von LOSSEN⁷⁾ in den Cocablättern entdeckte Hygrin wurde durch die Forschungen LIEBERMANN'S und dessen Mitarbeiter KÜHLING,

1) A. J. FERREIRA DA SILVA, Bull. soc. chim. (3), Tome IV, p. 471 (1889). — 2) H. SIEMSEN, Pharm. Ztg., Bd. XLVIII, p. 534 (1903). Über Cocainnachweis ferner H. PROELSS, Apothek.-Ztg., Bd. XVI, p. 779 (1901); FRESSENIUS, Qualit. Analyse (1895), p. 573; C. REICHARD, Chemik.-Ztg., Bd. XXVIII, p. 209 (1904); Pharm. Centralhalle, Bd. XLV, p. 645 (1904). — 3) W. GARSED u. J. N. COLLIE, Proc. chem. soc., Vol. XVII, p. 89 (1901); auch GARSED, Pharm. Journ., Bd. LXXI, p. 784 (1903). — 4) F. GÜNTHER, Ber. pharm. Ges., Bd. IX, p. 38 (1899). Das Cocainidin von G. L. SCHÄFER, Chem. Centr., 1899, Bd. I, p. 1293, soll hiervon verschieden sein. — 5) GIESEL, Pharm. Ztg., 1891, p. 419. — 6) LIEBERMANN, Ber. chem. Ges., Bd. XXIV, p. 2336, 2587; Bd. XXV, p. 927. — 7) LOSSEN, Lieb. Ann., Bd. CXXI, p. 374 (1862); Bd. CXXXIII, p. 352 (1865).

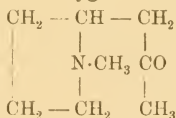
CYBULSKI und GIESEL¹⁾ vollständig aufgeklärt; die Substanz erwies sich nicht als einheitlich und ließ sich bei den bolivianischen „Cusko“-Blättern in Hygrin $C_8H_{15}NO$ und die Base Cusk-Hygrin $C_{13}H_{24}N_2O$ trennen. Die Konstitution des α -Hygrins ist bekannt; die Substanz gibt mit Chromsäure oxydiert Hygrinsäure, welche sich als Methylpyrrolidinkarbonsäure erkennen ließ. Das Hygrin selbst ist ein n -Methylpyrrolidin- α -äthylketon:



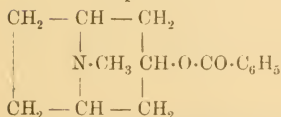
WILLSTÄTTER³⁾ hat durch die Synthese gezeigt, daß die Hygrinsäure tatsächlich die n -Methylpyrrolidin- α -karbonsäure darstellt.

Die Cocaalkaloide regen sehr zur biochemischen Erforschung ihres Ursprunges in der Pflanze an, da wir das Hygrin mit einem Eiweißspaltungsprodukt, der α -Pyrrolidinkarbonsäure in naher Beziehung stehen sehen, und, wie WILLSTÄTTER aus chemischen Gründen wahrscheinlich gemacht hat, Hygrin, Tropicocain, Cocain, welche nebeneinander vorkommen, genetische Beziehungen aufweisen könnten:

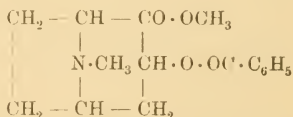
Hygrin:



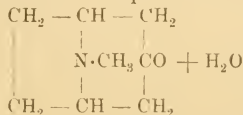
Tropicocain:



Cocain:



Vielleicht dürfte noch das Tropinon



1) LIEBERMANN, Ber. chem. Ges., Bd. XXII, p. 675 (1889); LIEBERMANN u. O. KÜHLING, ibid., Bd. XXIV, p. 407 (1891); Bd. XXVI, p. 851 (1893); LIEBERMANN u. CYBULSKI, ibid., Bd. XXVIII, p. 578 (1895); Bd. XXIX, p. 2050; LIEBERMANN u. GIESEL, ibid., Bd. XXX, p. 1113 (1897). — 2) Vgl. WILLSTÄTTER folg. Anmerkung, p. 1161. — 3) R. WILLSTÄTTER, Ber. chem. Ges., Bd. XXXIII, p. 1160 (1900).

unter den Nebenalkaloiden der Cocablätter gefunden werden können, womit ein weiteres Übergangsglied von Tropacocain zu Cocain sichergestellt wäre.

F. Weitere Alkaloide aus den Familien der Reihe Geraniales.

Von Zygophyllaceen ist *Peganum Harmala* als alkaloidhaltig bekannt, dessen Samen etwa 4 Proz. Alkaloide, angeblich an Phosphorsäure gebunden, enthält; dieselben wurden schon von GOEBEL und von FRITZSCHE¹⁾ untersucht, in neuerer Zeit hat O. FISCHER²⁾ eingehende Studien über diese Basen angestellt. FISCHER unterscheidet drei Harmalabasen: Harmalin $C_{13}H_{14}N_2O$, das Hauptalkaloid; Harmol $C_{12}H_{16}N_2O$ und Harmin $C_{13}H_{12}N_2O$. Die Lösungen der Salze dieser Basen zeigen blaue Fluoreszenz. Die Konstitution der Harmalabasen ist noch unbekannt. Der Sitz dieser Alkaloide ist ausschließlich die Samenschale.

Unter den alkaloidführenden Rutaceen sind am besten untersucht die Blätter verschiedener südamerikanischer *Pilocarpus*-arten, welche als „Jaborandi“ im Handel sind; zahlreiche Arten, die sich bei HOLMES³⁾ näher angeführt finden, haben alkaloidreiche Blätter. Im Handel scheinen *P. pennatifolius* Lem., *Jaborandi* Holm. und vielleicht *Selloanus* Engl. die häufigste Ware zu bilden. Nach PAUL und COWNLEY⁴⁾ ist der Gehalt an Gesamtalkaloiden bei

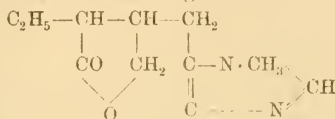
<i>P. microphyllus</i> Stapf (Maranham-Jaborandi)	0,84 Proz.
<i>P. spicatus</i> Holmes (Aracati- „)	0,16 „
<i>P. trachylophus</i> Holm. (Ceara- „)	0,40 „
<i>P. Jaborandi</i> Baill.	0,72 „

Es sind mehrere Alkaloide vorhanden, von denen das *Pilocarpin*, welches 1874 durch HARDY⁵⁾ aufgefunden wurde, das Hauptalkaloid darstellt. Über die Nebenalkaloide ist vollständige Klarheit noch nicht gewonnen. Sicher steht die Existenz des von HARNACK⁶⁾ zuerst isolierten *Pilocarpidin*, während das durch diesen Forscher angegebene *Jaborin* nach JOWETT⁷⁾ kein einheitlicher Stoff ist, sondern aus *Pilocarpin*, *Iso-pilocarpidin* und etwas *Pilocarpin* besteht. *Iso-pilocarpin*, dem *Pilocarpin* isomer, kommt nach JOWETT auch als natürliche Base in den *Jaborandiblättern* vor. HOLMES⁸⁾ gewann es aus den Blättern von *P. microphyllus*. *P. spicatus* enthält nach PETIT und POLONOWSKI⁹⁾ andere Basen, das *Pseudojaborin* und *Pseudopilocarpin*. Eine zweifelhafte Substanz ist das von PARODI¹⁰⁾ aus „falschem Jaborandi“, den Blättern von *Piper reticulatum* angegebene „Jaborandin“. Die empirischen Formeln sind für

1) GOEBEL, Lieb. Ann., Bd. XXXVIII, p. 363 (1837); J. FRITZSCHE, *ibid.*, Bd. LXIV, p. 360 (1847); Bd. LXXXVIII, p. 327 (1853); Bd. XCII, p. 330 (1854); *Jorn. prakt. Chem.*, Bd. XLI, p. 31 (1847). — 2) O. FISCHER, *Ber. chem. Ges.*, Bd. XVIII, p. 400 (1885); Bd. XXII, p. 637; Bd. XXX, p. 2481 (1897); *Chem. Centr.*, 1901, Bd. I, p. 957; O. FISCHER u. CHR. BUCK, *Ber. chem. Ges.*, Bd. XXXVIII, p. 329 (1905). — 3) E. HOLMES, *Pharm. Journ. Tr.*, 1894–95, p. 520. — 4) PAUL u. COWNLEY, *Pharm. Journ. Tr.*, 1896, p. 1. — 5) HARDY, *Bull. soc. chim.*, Tome XXIV, p. 497 (1874); *Ber. chem. Ges.*, Bd. VIII, p. 1594 (1875). — 6) E. HARNACK, *Centr. med. Wiss.*, 1885, p. 417; *Arch. exper. Pathol.*, Bd. II, p. 439; *Ber. chem. Ges.*, Bd. XIX, p. 613 (ref.). — 7) H. A. JOWETT, *Ber. chem. Ges.*, Bd. XXXIII, p. 2892 (1900); *Chem.-Ztg.*, Bd. XXIV, No. 23 (1900); *Proc. chem. soc.*, Vol. XVI, p. 49, 123 (1900); *Journ. ch. soc.* Vol. LXXVII, p. 473, 851 (1900). — 8) E. M. HOLMES, *Pharm. Journ.* (4), Bd. XVIII, p. 54 (1904). — 9) A. PETIT u. M. POLONOWSKI, *Jour. pharm. chim.* (6), Tome V, No. 8 (1897). — 10) PARODI, *Jahresber. Chem.*, 1875, p. 844.

Pilocarpin und Isopilocarpin } $C_{11}H_{16}N_2O_2$ für das Jaborin wurde dieselbe Formel
 Pilocarpidin } $C_{10}H_{14}N_2O_2$ wie für Pilocarpin angegeben.

Mit der Chemie der Jaborandibasen haben sich HARNACK¹⁾, POEHL²⁾, CHASTAING³⁾, MERCK⁴⁾, HARDY CALMELS⁵⁾, PETIT und POLONOWSKI⁶⁾, JOWETT⁷⁾, PINNER, KOHLHAMMER und SCHWARZ⁸⁾ befaßt, ohne das alle Kontroversen zum Abschlusse gekommen wären. Pilocarpin gibt beim Erhitzen nicht Pilocarpidin, wie HARDY angenommen hatte, sondern Isopilocarpin, wie JOWETT nachwies. Eine Konstitutionsformel für das Pilocarpin hat PINNER und SCHWARZ aufgestellt:



wonach das Pilocarpin keine Pyridinobase ist. Diese Formel ist aber nicht die einzig mögliche.

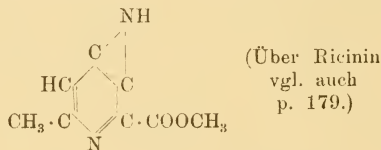
Ältere Ansichten über die Konstitution des Pilocarpins (HARDY, v. D. MOER, KUNDSSEN⁹⁾) kommen nicht mehr in Betracht. Angaben über Identitätsreaktionen von Pilocarpin haben HELCH und WANGERIN¹⁰⁾ veröffentlicht.

Die übrigen Alkaloide der Rutaceen sind sehr wenig gekannt. Die käufliche Angosturarinde, die man meist von *Cusparia trifoliata* (W.) ableitet, enthält die von KÖRNER und BÖHRINGER¹¹⁾ beschriebenen Basen Cusparin $C_{20}H_{19}NO_3$, Galipein $C_{20}H_{21}NO_3$ sowie nach BECKURTS¹²⁾ noch die sehr ähnlichen Cusparidin $C_{19}H_{17}NO_3$ und Galipidin $C_{19}H_{19}NO_3$, von denen die Natur als Pyridinobasen nicht sichergestellt ist. Aus den Samen von *Casimiro edulis* Llav. et Lex. stellte BICKERN¹³⁾ ein Alkaloid dar mit 0,8 Proz. Ausbeute: das Casimirin $C_{30}H_{32}N_2O_5$, welches ein Glukoalkaloid sein soll. Bei der Hydrolyse entsteht eine Base $C_{30}H_{31}N_4O_5$ und Traubenzucker. Alkaloidhaltig ist ferner die Rinde einer Reihe von Xanthoxylonarten. STENHOUSE¹⁴⁾ beschrieb aus *X. piperitum* das Xanthoxilin; GIACOSA¹⁵⁾ fand bei *X. senegalense* das Artarin $C_{21}H_{23}NO_4$.

1) HARNACK u. MEYER, Lieb. Ann., Bd. CCIV, p. 67 (1880). — 2) A. POHL, Just bot. Jahresber., 1880, Bd. I, p. 354; Ber. chem. Ges., Bd. XII, p. 2185 (1879). — 3) P. CHASTAING, Compt. rend. Tome XCIV, p. 223 (1882). — 4) L. MERCK, Dissert. Freiburg, 1883; E. MERCK, Chem. Centr., 1897, Bd. I, p. 476. — 5) E. HARDY u. CALMELS, Compt. rend., Tome CII, p. 1251 (1886); Tome CV, p. 68 (1887). — 6) PETIT u. POLONOWSKI, Chem. Centr., 1897, Bd. I, p. 1126, 1213; Bd. II, p. 131, 361. — 7) H. A. JOWETT, Proc. chem. soc., Vol. XVII, p. 56, 198; Journ. chem. soc., Vol. LXXIX, p. 1331 (1901); Proc. chem. soc., Vol. XIX, p. 54; Journ. chem. soc., Vol. LXXXIII, p. 438 (1903). Ferner HERZIG u. MEYER, Monatshefte Chem., Bd. XIX, p. 56 (1898). — 8) A. PINNER u. F. KOHLHAMMER, Ber. chem. Ges., Bd. XXXIII, p. 1424 u. 2375 (1900); Bd. XXXIV, p. 727 (1901); PINNER u. R. SCHWARZ, Ber. chem. Ges., Bd. XXXV, p. 192, 2411 (1902). — 9) HARDY, l. c.; P. KUNDSSEN, Ber. pharm. Ges., Bd. VI, p. 164 (1896); v. D. MOER, ibid., Bd. V, p. 257 (1896). — 10) H. HELCH, Chem. Centr., 1902, Bd. II, p. 146; A. WANGERIN, ibid., p. 660; E. BARRAL, Journ. pharm. chim. (6), Tome XIX, p. 188 (1904). — 11) KÖRNER u. BÖHRINGER, Ber. chem. Ges., Bd. XVI, p. 2305 (1883); SALADIN, Berzelius' Jahresber., Bd. XIV, p. 323 (1835). — 12) BECKURTS u. NEHRING, Arch. Pharm., Bd. CCXXIX, p. 591 (1891); Bd. CCXXXIII, p. 410 (1895); Chem. Centr. 1903, Bd. II, p. 1010. — 13) W. BICKERN, Arch. Pharm., Bd. CCXLI, p. 166 (1903). — 14) STENHOUSE, Lieb. Ann., Bd. LXXXIX, p. 251 (1854); Bd. CIV, p. 236 (1857). — 15) GIACOSA u. MONARI, Gazz. chim. ital., Vol. XVII, p. 362 (1887); GIACOSA u. M. SOAVE, ibid., Vol. XIX, p. 303 (1889).

und ein zweites Alkaloid; andere Angaben beziehen sich auf *X. carolinianum* [COLTON¹⁾], *X. Caribaeum* L. und *Perrottellii* Dc. [HECKEL²⁾], *X. scandens* Bl. [VAN DER HAAR³⁾]. Nach ROSENTHAL⁴⁾ ist ferner in der Rinde (Phloëm) von *Lunasia amara* (*Rabelaisia philippinensis*) ein Alkaloid vorhanden, mit dem die von BOORSMA⁵⁾ angegebene Base aus *Lunasia costulata* Miq. identisch sein dürfte.

Der Bitterstoff der Früchte von *Brucea sumatrana* Roxb. (*Simarubaceae*) ist nach EYKEN⁶⁾ ein Alkaloid Brucamarin. Das von THOMPSON⁷⁾ angegebene Alkaloid von „*Radix Picramnia*“ könnte zu einer *Simarubaceae* gehören (*Picramnin*). Während von *Burseraceae* kein Alkaloid angegeben scheint, hat HOOPER⁸⁾ aus dem Rhizom der *Meliaceae* *Naregamia alata* das *Naregamin* beschrieben. BOORSMA⁵⁾ gab Alkaloidgehalt von der Rinde des *Sandoricum indicum* Cav. und *nervosum* Bl. an, ebenso von der Rinde des *Chloroxylon Swietenia* Dc. und den Samen von *Aphanamixis grandifolia* Bl. und *Lansium domesticum*. Alkaloidhaltig sind dann einige *Euphorbiaceae*. In den Samen von *Ricinus communis* entdeckte TUSON⁹⁾ das Alkaloid Ricinin. SOAVE¹⁰⁾ fand im Endosperm 0,03 Proz., in den Samenschalen 0,15 Proz. dieser Substanz. Die Zusammensetzung der Base entspricht nach MAQUENNE und PHILIPPE¹¹⁾ der Formel $C_8H_5N_3O_2$. Es ist ein Pyridinderivat, dessen Konstitution nach MAQUENNE durch folgendes Schema gegeben werden kann:



Ein Alkaloid *Drumin* aus *Euphorbia Drummondii* Boiss. gab REID¹²⁾ an. Auch die Wurzel von *Stillingia silvatica* soll alkaloidhaltig sein: *Stillingin* von BICHY¹³⁾. Nach PLUGGE¹⁴⁾ ist noch alkaloidhaltig *Daphniphyllum bancanum* Sulp. („*Daphniphyllin*“). Ein sehr fragliches Alkaloid ist das von OLLIVEIRA¹⁵⁾ aus den Samen von *Joannesia princeps* Vell. angegebene „*Johannesin*“. Auch *Pierardia*, *Prosorus*, *Antidesma*, *Galearia* enthalten nach GRESHOFF¹⁶⁾ Alkaloide.

G. Familien der Sapindales.

Aus den grünen Zweigen und Blättern von *Buxus sempervirens* isolierte schon 1830 FAURÉ¹⁷⁾ eine Base, die er *Buxin* nannte. Neueren

- 1) G. H. COLTON, Amer. journ. pharm., Vol. LII, p. 191 (1880). — 2) HECKEL u. SCHLAGDENHAUFFEN, Compt. rend., Tome XCVIII, p. 996 (1884). — 3) A. W. v. DER HAAR, Chem. Centr., 1903, Bd. II, p. 386. — 4) J. ROSENTHAL, Chem. Centr., 1896, Bd. I, p. 1127. — 5) S. Ann. 4, p. 282. *Skimmianin* $C_{22}H_{29}N_3O_9$, aus den Blättern der *Skimmia japonica* Thunb.: J. HONDA, Arch. exp. Pathol., Bd. LII, p. 83 (1904). — 6) F. EYKEN, Chem. Centr., 1892, Bd. I, p. 211. — 7) THOMPSON, Amer. journ. pharm., 1884, p. 330. — 8) HOOPER, Pharm. Journ. Tr., 1888, p. 317. — 9) TUSON, Journ. chem. soc. (2), Vol. II, p. 195 (1864). — 10) M. SOAVE, Chem. Centr., 1895, Bd. I, p. 853. — 11) L. MAQUENNE u. L. PHILIPPE, Bull. soc. chim., Tome XXXI, p. 466 (1904); Compt. rend., Tome CXXXVIII, p. 506 (1904). Über Ricinin auch Th. EVANS, Journ. Amer. chem. soc., Vol. XXII, p. 39 (1900). — 12) REID, Amer. journ. pharm., Vol. XVIII, p. 263 (1887). — 13) W. BICHY, Just bot. Jahresber., 1886, Bd. II, p. 336. — 14) P. C. PLUGGE, Arch. exp. Pathol., Bd. XXXII, p. 266 (1893). — 15) M. OLLIVEIRA, Pharm. Journ. Tr., 1881, p. 380. — 16) S. Ann. 7, p. 284. — 17) FAURÉ, Journ. pharm., Vol. XVI, p. 428 (1830).

Untersuchungen zufolge [PAVESI und ROTONDI¹⁾, BARBAGLIA²⁾] ist jedoch eine Reihe verschiedener Alkaloide vorhanden, von denen unterschieden wurden: Buxin, Parabuxin $C_{24}H_{43}N_3O$, Buxinidin, Parabuxidin und Buxinamin. Die früher vermutete Identität des Buxins mit der Lauraceenbase Bebeerin aus *Nectandra* ist sehr zu bezweifeln³⁾. Anacardiaceae: In der Rinde von *Loxopterygium* (*Schinopsis*) Lorentzii fand HESSE⁴⁾ das Alkaloid $C_{26}H_{34}N_2O_2$ Loxopterygin. Celastraceae: In den Blättern von *Catha edulis* findet sich ein Alkaloid Cathin [FLÜCKIGER und GEROCK⁵⁾], welchem vielleicht die Formel $C_{10}H_{18}N_2O$ zukommt. BEITTER⁶⁾ erhielt 0,03—0,08 Proz. Alkaloid aus den „Kat“-blättern.

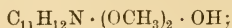
H. Rhamnales, Malvales, Parietales, Opuntiales, Myrtiflorae.

Nur zerstreute Vorkommnisse von Alkaloiden; in der Rhamnacee *Ceanothus americanus* L. fand GERLACH⁷⁾ die Rinde alkaloidhaltig; dieses Ceanothin ist nach GORDIN⁸⁾ keine einheitliche Substanz. Alkaloide wurden von GRESHOFF⁹⁾ nachgewiesen in *Gouania leptostachya* DC. und den Früchten einer javanischen *Zizyphus*art. *Ancistrocladus Vahl*ii enthält nach ELJMAN¹⁰⁾ ein noch nicht weiter untersuchtes Alkaloid. In allen Teilen, besonders in den Blättern, findet sich auch bei *Carica Papaya* ein Alkaloid, das Carpain, welches GRESHOFF¹¹⁾ aufgefunden und VAN RIJN¹²⁾ näher untersucht hat. Die Samen von *Sterculia javanica* R. Br. fand BOORSMA¹³⁾ schwach alkaloidhaltig.

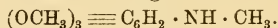
Größere Verbreitung haben Alkaloide in der Familie der Cactaceae, wie man in neuerer Zeit durch die Arbeiten von LEWIN, HEFFTER, HEYL, KAUDER¹⁴⁾ erfahren hat. Als alkaloidführende Kakteen sind zu nennen *Cereus peruvianus* und *pecten aboriginum* Engelm. Letzterer enthält nach HEYL die Base Pectenin. *Cer. grandiflorus* ist nach SHARP¹⁵⁾ alkaloidfrei; das „Cactin“ von BONNET und BAY-TOSSIER¹⁶⁾ existiert nicht. *Pilocereus Sargentianus* Orcutt enthält nach HEYL das Pilocerein $C_{30}H_{44}N_2O_4$. Aus der Gattung *Phyllocactus* wurden von HEFFTER als alkaloidhaltig namhaft gemacht *Ph. Ackermanni* und (*Epiphyllum*) *Russellianus* (Hook.); ebenso der *Echinocereus mamillosus*. Wichtige alkaloidreiche Vertreter besitzt die Gattung *Echinocactus*. Zu

1) PAVESI u. ROTONDI. Ber. chem. Ges., Bd. VII, p. 590 (1874); ALESSANDRI, Pharm. Journ. Tr., 1882, p. 23. — 2) BARBAGLIA, Gazz. chim. ital., Vol. XIII, p. 249 (1883); Ber. chem. Ges., Bd. XVII, p. 2655 (1884); Just bot. Jahresber., 1887, Bd. II, p. 499; 1891, Bd. I, p. 62. — 3) Vgl. M. SCHOLTZ, Arch. Pharm., Bd. CCXXXVI, p. 530 (1898). — 4) HESSE, Lieb. Ann., Bd. CCXI, p. 274 (1882). — 5) FLÜCKIGER u. GEROCK, Chem. Centr., 1887, p. 1377. Über *Catha* auch C. COLLIN, Journ. pharm. chim., 1893, p. 337. — 6) A. BEITTER, Arch. Pharm., Bd. CCXXXIX, p. 17 (1901). — 7) F. GERLACH, Amer. Journ. Pharm., 1891, p. 332. — 8) H. GORDIN, Apoth.-Ztg., Bd. XV, p. 522 (1900). — 9) S. Ann. 7, p. 284. — 10) ELJMAN, Annal. jard. Buitenzorg., Tome VII, p. 224 (1888). — 11) M. GRESHOFF, Ber. chem. Ges., Bd. XXIII, p. 3537 (1890). — 12) T. VAN RIJN, Arch. Pharm., Bd. CCXXXI, p. 184 (1893); Bd. CCXXXV, p. 332 (1897); Chem. Centr., 1893, Bd. I, p. 1023; Bd. II, p. 84; 1897, Bd. I, p. 985; Bd. II, p. 554. — 13) S. Ann. 4, p. 282. — 14) L. LEWIN, Arch. exper. Pathol., Bd. XXIV, p. 401 (1888); Bd. XXXIV, p. 374 (1895); Chem. Centr., 1894, Bd. II, p. 565 u. 1042; A. HEFFTER, Ber. chem. Ges., Bd. XXVII, p. 2975 (1894); Bd. XXIX, p. 216 (1896); Bd. XXXIV, p. 3004 (1901); Apoth.-Ztg., Bd. XI, p. 746 (1896); Arch. exper. Pathol., Bd. XXXIV, p. 65 (1894); Bd. XL, p. 385 (1898); G. HEYL, Arch. Pharm., Bd. CCXXXIX, p. 451 (1901); E. KAUDER, ibid. Bd. CCXXXVII, p. 190 (1899). — 15) G. SHARP, Pharm. Journ. Tr., 1897, No. 1434. — 16) BONNET u. BAY-TOSSIER, Pharm. Post, 1891, p. 1008.

Echinocactus Williamsii Lem. sind nach SCHUMANN¹⁾ Bearbeitung der Cactaceen jene Arten zu rechnen, welche LEWIN und HEFFTER als Anhalonium *Williamsii*, Anhalonium *Lewinii* und Jourdanianum anführten. A. *Williamsii* und *Lewinii* enthalten das Alkaloid Pellotin:

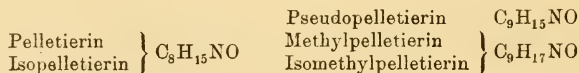


die erstere Art zu 0,9 Proz., in der zweitgenannten Art wird es von 5 anderen Basen begleitet. Das Lophophorin $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{NO}_3$ ist das Hauptalkaloid des „Anb. *Lewinii*“. Außerdem wurden in dieser Pflanze nachgewiesen das Anhalonin $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NO}_3$, das Mezkalin $\text{C}_8\text{H}_2\text{N}(\text{OCH}_3)_3$, das Anhalonidin $(\text{OCH}_3)_2 \cdot \text{OH} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7 > \text{NH}$ und das Anhalamin $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{NO}_3$. Der Gesamtgehalt an Alkaloiden beträgt 1,1 Proz. des trockenen Materials. Anhalin wurde ferner in geringer Menge gefunden in *Ariocarpus fissuratus* (Eng.). Anhalin entspricht der Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{NO}$. Auch *Ariocarpus retusus* Scheidw. (= Anhalonium *prismaticum*) ist alkaloidhaltig. HEFFTER fand endlich Alkaloide in *Mamillaria cirrhifera* (als *Echinocactus Visnagra* im Handel!) und *M. centricirrho*. Vielleicht hat man es in den Cactusbasen nicht mit Pyridinbasen zu tun, indem HEFFTER nachwies, daß das Mezkalin wenigstens einen Pyrrogalloltrimethyläther mit N-haltiger Seitenkette darstellt



Beziehungen der einzelnen Alkaloide untereinander sind noch nicht bekannt. Die physiologischen Verhältnisse dieser Basen fanden noch keine Bearbeitung.

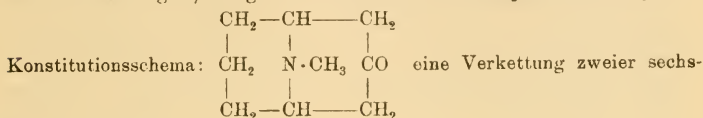
Punica Granatum führt in der Rinde der Zweige, des Stammes und der Wurzel Alkaloide, von denen TANRET²⁾ etwa 3—4 ‰ in kristallisiertem Zustande als Ausbeute erhielt. RIGHINI³⁾ hatte als „Punicin“ ein unreines Präparat beschrieben; TANRET nannte sein kristallisiertes Alkaloid Pelletierin. Doch handelt es sich auch hier, wie TANRET⁴⁾ alsbald fand, um eine Mischung nahestehender Basen, von denen TANRET vier unterschied, das Pelletierin, Pseudopelletierin, Isopelletierin und Methylpelletierin. Um die Chemie dieser Alkaloide, denen PICCINI⁵⁾ später noch eine dem Methylpelletierin isomere Base der Granatrinde hinzufügte, haben sich CIAMICIAN und SILBER⁶⁾, sowie PICCINI⁷⁾ große Verdienste erworben. Nach den Ergebnissen dieser Arbeiten haben die Granatalkaloide folgende Zusammensetzung:



Von diesen Alkaloiden, welche Flüssigkeiten von stark basischem Charakter darstellen (nur Pseudopelletierin ist bei Zimmertemperatur fest), ist das Pseudopelletierin am besten bekannt. Es lieferte in seinen Derivaten Produkte, welche mit den Stoffen der Tropinreihe große Analogie

1) K. SCHUMANN, Natürl. Pflanzenfamilien von ENGLER u. PRANTL, Bd. III, 6a, p. 187, 196. — 2) TANRET, Compt. rend., Tome LXXXVI, p. 1270; Tome LXXXVII, p. 358 (1878); DURAND, Journ. pharm. chim. (4), Tome XXVIII, p. 168 (1878). — 3) RIGHINI, Journ. pharm., Vol. V, p. 298 (1846). — 4) C. TANRET, Compt. rend., Tome LXXXVIII, p. 716 (1879); Tome XC, p. 695 (1880). — 5) A. PICCINI, Chem. Centr., 1899, Bd. II, p. 879. — 6) G. CIAMICIAN u. P. SILBER, Ber. chem. Ges., Bd. XXV, p. 514, 1601 (1892); Gazz. chim. ital., Vol. XXIV, p. 350 (1894); Ber. chem. Ges., Bd. XXVI, p. 156, 2738 (1893); Bd. XXVII, p. 2850, 2738 (1894); Bd. XXIX, p. 481 (1896). — 7) A. PICCINI, Chem. Centr., 1899, Bd. I, p. 1292; Bd. II, p. 808, 828; 1900, Bd. I, p. 140; 1901, Bd. II, p. 643.

zeigen, so daß auch im Pseudopelletierin ein doppeltes Ringsystem angenommen wird. Pseudopelletierin hat Ketoncharakter, weshalb es CIAMICIAN und SILBER als „n-Methylgranatonin“ bezeichneten; es liefert beim Abbau α -Propylpyridin; PICCININI bewies, daß die Tropinongruppe $-\text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2-$ auch im Pseudopelletierin anzunehmen ist. Da sich bei der Oxydation der n-Methylgranatsäure (einem Oxydationsprodukte des Granatolins) Suberonsäure gewinnen läßt, ähnlich wie Tropinsäure n-Pimelinsäure gibt, so gab PICCININI dem Pseudopelletierin folgendes



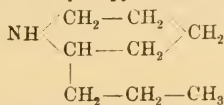
Die Wurzelrinde von *Punica* ist nach STOEDER¹⁾ viel alkaloidreicher (1 Proz. Ausbeute) als die Stammrinde, welche nur etwa $\frac{1}{3}$ dieses Alkaloidgehaltes aufweist.

Von Myrtaceen wurde nur aus der Jambosawurzel durch GERRARD²⁾ das nicht weiter bekannte Jambosin $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{NO}_3$ als Alkaloid angegeben.

I. Umbellifloren.

Von allen Umbelliferen ist nur *Conium maculatum* L. mit Sicherheit als alkaloidhaltige Pflanze bekannt. BERNHARDT³⁾ hat für die Früchte der *Aethusa Cynapium* ein flüssiges Alkaloid angegeben, dessen Existenz aber bisher noch nicht bestätigt worden ist.

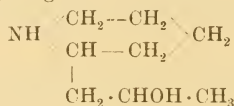
Conium maculatum (wie es mit den anderen Arten oder Unterarten bezüglich des Alkaloidgehaltes steht, bleibt noch zu untersuchen) ist in allen grünen Teilen bis zum Juni sehr reich an Basen, weniger in den Wurzeln [LEPAGE⁴⁾]; die Früchte enthalten nach FARR und WRIGHT⁵⁾ 0,8 bis 1,3 Proz. Alkaloide, am meisten, wenn sie beginnen sich gelb zu färben. Die Alkaloide von *Conium* sind sämtlich Pyridinobasen, flüchtige Flüssigkeiten, denen nur im unreinen Zustande der eigentümliche (auch dem unreinen Acetamid) eigene Mäusecharngeruch der Schierlingspflanze zukommt. Das Coniin, die Hauptbase, wurde 1831 durch GEIGER⁶⁾ zuerst isoliert; HOFMANN⁷⁾ erkannte seine richtige Zusammensetzung $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}$. Coniin ist eine racemische Substanz: die natürliche Base ist die rechtsdrehende Modifikation. HOFMANN hat die Konstitution des Coniins als Normal-propyl-hexahydropyridin oder Propylpiperidin erkannt:



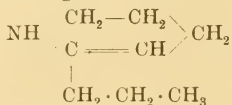
1) STOEDER, Just bot. Jahresber., 1894, Bd. I, p. 409. Bestimmung der Granatbasen: E. EWERS, Arch. Pharm., Bd. CCXXVII, p. 49 (1899). — 2) A. W. GERRARD, Ber. chem. Ges., Bd. XVII, p. 174 (Ref.) (1884). — 3) W. BERNHARDT, Arch. Pharm., Bd. CCXIII, p. 117 (1880). — 4) LEPAGE, Journ. pharm. chim. (5), Tome XI, p. 10 (1885). — 5) E. H. FARR u. R. WRIGHT, Pharm. Journ. Tr., 1893—94, p. 188; Pharm. Journ., Bd. XVIII, p. 185 (1904). — 6) GEIGER, Magaz. Pharm. (1831), Bd. XXXV, p. 72, 259; GIESECKE, Arch. Pharm. (1), Bd. XX, p. 97 (1827); LIEBIG, Schweigg. Journ., Bd. LXVII, p. 201 (1833); BOUTRON-CHARLAND u. O. HENRY, Ann. chim. phys. (2), Tome LXI, p. 337 (1836). — 7) A. W. HOFMANN, Ber. chem. Ges., Bd. XIV, p. 705 (1881); Bd. XV, p. 2313 (1882); Bd. XVI, p. 558 (1884); Bd. XVII, p. 825 (1884); Bd. XVIII, p. 5 u. 109 (1885).

Das Coniinchlorhydrat liefert nämlich beim Erhitzen mit Zinkstaub unter Abspaltung von 3 H₂ Conyryn C₈H₁₁N, eine Base, die bei ihrer Oxydation α -Pyridinkarbonsäure (Pikolinsäure) gibt. Aus dem synthetischen Propylpiperidin gelang es LADENBURG¹⁾ die natürliche rechtsdrehende Modifikation durch Herstellung der l- und d-Bitartrate zu gewinnen, womit zum erstenmal ein natürliches Alkaloid synthetisiert war.

Die Begleitalkaloide des Coniins sind: das von PLANTA und KEKULÉ²⁾ entdeckte Methylconiin, C₈H₁₃N, welches nach AHRENS³⁾ als das 1-Methyl-l-coniin aufzufassen ist. WERTHEIM⁴⁾ isolierte aus den Coniumblüten zuerst das Conydrin C₈H₁₇NO. Mit Phosphorsäureanhydrid gibt das Conydrin eine Base, welche HOFMANN als ein Gemenge zweier Tetrahydropropylpyridine oder „Coniceine“ erkannte. Die Konstitution des Conydrins war bis in die jüngste Zeit unsicher, doch hat die von WILLSTÄTTER⁵⁾ aufgestellte Konstitutionsformel:



die größte Wahrscheinlichkeit für sich. Eine den erwähnten Tetrahydropropylpyridinen isomere Base fand WOLFFENSTEIN⁶⁾ auch nativ in den Coniumfrüchten auf. Sie erhielt die Benennung γ -Conicein C₈H₁₅N; dasselbe soll mitunter in sehr großer Menge im Rohconiin des Handels vorkommen. Sein Entdecker gibt ihm das Konstitutionsschema:



MERCK⁷⁾ entdeckte schließlich noch eine weitere, dem Conydrin wahrscheinlich stereoisomere Base in den Coniumfrüchten, welche den Namen Pseudoconydrin erhielt: C₈H₁₇NO; sie wurde von LADENBURG, ENGLER⁸⁾ und Mitarbeitern näher untersucht. Dieses Alkaloid geht sehr leicht in Conydrin über. Conium maculatum soll nicht immer Alkaloide enthalten; nach ROCHLEDER ist das schottische Conium alkaloidfrei, was allerdings nicht in neuerer Zeit bestätigt wurde. In den Früchten sind nur die innersten Schichten der Schale alkaloidhaltig; Endosperm und Embryo sind alkaloidfrei [BARTH⁹⁾]. In den übrigen Teilen der Pflanze scheint die Lokalisation der Alkaloide noch nicht eruiert worden zu sein. Zum mikrochemischen Nachweise der Coniumbasen empfahlen ROSOLL¹⁰⁾ sowie BARTH Jodjodkali, Goldchlorid, Jod, Brom, Salzsäure in Dampfform.

1) A. LADENBURG, Ber. chem. Ges., Bd. XIX, p. 439 u. 2578 (1886); Farbenreaktionen von Coniin: D. VITALI, Chem. Centr., 1900, Bd. II, p. 114. — 2) A. v. PLANTA u. A. KEKULÉ, Lieb. Ann., Bd. LXXXIX, p. 129 (1854). — 3) F. AHRENS, Ber. chem. Ges., Bd. XXXV, p. 1330 (1902). — 4) Th. WERTHEIM, Lieb. Ann., Bd. C, p. 328 (1856); Bd. CXXIII, p. 157 (1862); Bd. CXXX, p. 269 (1864). — 5) R. WILLSTÄTTER, Ber. chem. Ges., Bd. XXXIV, p. 3166 (1901). Vgl. auch WOLFFENSTEIN u. PICTET, Pflanzenalkaloide, 2. Aufl. (1900), p. 134; K. LÖFFLER, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVII, p. 1879 (1904). — 6) R. WOLFFENSTEIN, Ber. chem. Ges., Bd. XXVIII, p. 302 (1895); Bd. XXIX, p. 1956 (1896). — 7) MERCK, Ber. chem. Ges., Bd. XXIV, p. 1671 (1891). — 8) LADENBURG u. G. ADAM, Ber. chem. Ges., Bd. XXIV, p. 1671 (1891); C. ENGLER u. A. KRONSTEIN, Ber. chem. Ges., Bd. XXVII, p. 1779 (1894); ENGLER u. BAUER, ibid., p. 1775. — 9) H. BARTH, Bot. Centr., Bd. LXXV, p. 292 (1898). — 10) A. ROSOLL, Bot. Centr., Bd. LX, p. 174 (1894).

Die Physiologie der Coniumalkaloide hat eine Bearbeitung bisher noch nicht erfahren. BARTH gab an, daß bei angekeimten Früchten mikrochemisch eine Abnahme des Alkaloidgehaltes zu konstatieren ist, was aber jedenfalls einer kritischen Nachprüfung bedarf, da sich andere einschlägige Angaben als irrig herausgestellt haben. In biochemischer Hinsicht haben die Coniumbasen großes Interesse, da hier verschiedene Übergänge zwischen Piperidin- und Pyridinderivaten vorliegen und es nicht unmöglich ist, daß in der Pflanze die unvollständig hydrierten Basen über den Weg von Piperidinderivaten gebildet werden.

Erwähnt sei, daß das Coniin außerhalb der Umbelliferen mit Bestimmtheit von DE SANCTIS¹⁾ für *Sambucus nigra* angegeben wurde. Daß „*Sarcobolus Spanoghei* Miqu.“ Coniin enthält [BOSSCHA²⁾], ist eine dubiose Literaturangabe.

Von den Cornaceen soll *Garrya Fremontii* nach ROSS³⁾ ein Alkaloid Garryin enthalten, desgleichen *Garrya racemosa* Ram.⁴⁾; auch in *Alangium Lamarckii* ist von SCHUCHARDT⁵⁾ ein Alkaloid gefunden worden. GRESHOFF⁶⁾ führt von zwei weiteren javanischen *Alangium*arten (*hexapetalum* Lam. und *sundanum* Miq.) Alkaloide an, ebenso von *Marlea tomentosa* Endl. und *rotundifolia* Hassk.

K. Die Reihen: Ericales, Primulales, Ebenales der Sympetalen.

Nur äußerst sporadisches Vorkommen von Alkaloiden. Eine für die Plumbagaceae lautende dubiose Angabe bezieht sich auf das Baycurin, angeblich aus der Wurzel einer Staceaceart stammend [DALPE⁷⁾]; von der Rinde der *Achras Sapota* L. beschrieb BERNOU⁸⁾ ein Alkaloid Sapotin. Endlich fand HESSE⁹⁾ in der Rinde von *Symplocos racemosa* Roxb. („Loturrinde“) drei Basen: Loturin (0,24 Proz.), Colloturin (0,02 Proz.) und Loturidin (0,06 Proz.).

Von der Reihe Contortae sind es besonders die Gruppen der Loganiaceen, Apocynaceen und Asclepiadaceen, die in hervorragendem Maße Alkaloide bilden. Von den Oleaceen wurde die Rinde von *Fraxinus americana* als alkaloidführend angegeben [EDWARDS und POWER¹⁰⁾]. BOORSMA¹¹⁾ fand ferner etwas Alkaloidgehalt in der Rinde von *Olea glandulifera* Wall., in den Blättern und Rinde von *Ligustrum robustum* Bl. aber nicht, wie andere Forscher angaben bei *Nyctanthes arbortristis* L. Etwas Alkaloid konnte auch in den Blättern von *Jasminum glabriusculum* Bl. und scandens Vahl nachgewiesen werden.

Von den Loganiaceenalkaloiden sind die Strychnosbasen wahrscheinlich Chinolinderivate und finden als solche im nächsten Paragraphen ihre Würdigung.

L. Alkaloide der Apocynaceen.

Außerordentlich zahlreiche Vertreter dieser Familie zeichnen sich durch ihren Gehalt an Alkaloiden aus; doch ist über diese Stoffwechsel-

1) G. DE SANCTIS, Chem. Centr., 1895, Bd. I, p. 435. — 2) J. BOSSCHA, Just bot. Jahresber., 1878, Bd. I, p. 244. Das Genus „*Sarcobolus*“ wird weder von DURAND noch von ENGLER angeführt. — 3) D. W. ROSS, Amer. journ. pharm., Vol. XLIX, p. 585 (1877). — 4) ARMENDARIZ, Chem. Centr., 1898, Bd. I, p. 948. — 5) B. SCHUCHARDT, Chem. Centr., 1893, Bd. I, p. 399. — 6) S. Ann. 7, p. 284. 7) DALPE, Pharm. Journ. Tr., 1884, p. 86. — 8) BERNOU, Journ. pharm. chim. (5), Tome VIII, p. 306 (1883). — 9) O. HESSE, Ber. chem. Ges., Bd. XI, p. 1542 (1878). — 10) POWER, Amer. journ. pharm. (1882), Vol. LIV, p. 99; EDWARDS, ibid., p. 282. — 11) S. Ann. 4, p. 282.

produkte noch sehr wenig bekannt, in chemischer wie in physiologischer Hinsicht. Wahrscheinlich pflegen diese Substanzen, wie bei den Asclepiadaceen im Milchsaft vorzukommen; doch liegen genauere Untersuchungen, die in den Tropen leicht anzustellen wären, bisher in Hinblick auf die Apocynaceen nicht vor. Es kann sich nur um eine Aufzählung der bislang angegebenen Basen mit Literaturangaben handeln, wenn ein Überblick über die bisherigen Kenntnisse von den Apocynaceenalkaloiden gegeben werden soll.

Aus dem Holze von Carissaarten (*Acocanthera*, *Arduina*) isolierte ARNAUD¹⁾ das toxische Ouabain, welches später auch im Samen von *Strophantus glabra* konstatiert wurde. *Holarrhena africana* und *anti-dysenterica* liefern in ihren Samen das sauerstofffreie Alkaloid Conessin oder Wrightin [STENHOUSE, WARNECKE, POLSTORFF²⁾]: $C_{24}H_{40}N_2$, eine feste Substanz im Gegensatz zu den sonst flüssigen sauerstofffreien Pflanzenbasen. Von den Arten der Gattung *Alstonia* enthält *A. scholaris* (L.) R. Br. („Ditarinde“ des Handels) in der Rinde nach den Arbeiten von SCHARLÉE, HESSE, HARNACK³⁾ drei Alkaloide: Ditamin $C_{16}H_{19}NO_2$; Echitamin $C_{22}H_{28}N_2O_4$; Echitenin $C_{20}H_{27}NO_4$; in der Rinde von *A. spectabilis* fand HESSE⁴⁾ außer Ditamin und Echitenin das eigentümliche Alkaloid Alstonamin. Die *A. constricta* F. v. M. führt in ihrer Rinde nach HESSE⁵⁾ Untersuchungen Alstonin $C_{21}H_{20}N_2O_4$, Porphyrin $C_{21}H_{25}N_3O_2$ Alstonidin. Auch in den javanischen *A. Stoeckii* und (*Blaberopus*) *sericea* fand ELKMAN Alkaloide. In der Rinde der argentinischen *Aspidosperma Quebracho blanco* Schl. kommt nach HESSE⁶⁾ eine ganze Reihe von Basen vor, im ganzen 1,4 Proz. Gesamtalkaloide: das von FRAUDE⁷⁾ entdeckte Aspidospermin $C_{22}H_{30}N_2O_2$, das Aspidospermatin $C_{22}H_{28}N_2O_2$; Aspidosamin $C_{22}H_{28}N_2O_2$; Quebrachin $C_{21}H_{26}N_2O_3$; Hypoquebrachin und Quebrachamin. Aspidospermin gibt strychninähnliche Reaktionen; FRAUDE entdeckte hieran die Alkaloidreaktion mit Überchlorsäure. Die angeblich von einer Aspidospermaart herrührende weiße Paytarinde enthält nach HESSE⁸⁾ die Alkaloide Paytin $C_{21}H_{24}N_2O$ und Paytamin. Die „Pereirorinde“ von *Geissospermum laeve* Baill. lieferte HESSE⁹⁾ das Geissospermin $C_{19}H_{24}N_2O_2 + H_2O$ und Pereirin $C_{19}H_{24}NO_2$, wozu FREUND und FAUVET¹⁰⁾ noch das Vellosin $C_{23}H_{25}N_2O_4$ fügten. Nach PECKOLT¹¹⁾ sind auch die Früchte und Blätter dieser brasiliani-

1) ARNAUD, Compt. rend., Tome CVI, p. 1011 (1888); Tome CVII, p. 1162 (1888). — 2) STENHOUSE, Jahresber. Chem., 1864, p. 456; H. WARNECKE, Ber. chem. Ges., Bd. XIX, p. 60 (1886); Arch. Pharm., Bd. CCXXVI, p. 248, 281 (1888); K. POLSTORFF, Ber. chem. Ges., Bd. XIX, p. 1682 (1886); *ibid.*, p. 78; R. BLONDEL, Journ. pharm. chim. (5), Tome XVI, p. 391 (1887). — 3) J. JOBST u. O. HESSE, Lieb. Ann., Bd. CLXXVIII, p. 49 (1875); E. HARNACK, Arch. exp. Pathol., Bd. VII, p. 126; Ber. chem. Ges., Bd. XI, p. 2004 (1878); *ibid.*, Bd. XIII, p. 1648 (1880); HUSEMANN, Arch. Pharm., Bd. CCXII, p. 438 (1878); HESSE, Lieb. Ann., Bd. CCIII, p. 144 (1880); Ber. chem. Ges., Bd. XIII, p. 1841 (1880). — 4) HESSE, Lieb. Ann., Bd. CCIII, p. 170 (1880); Ber. chem. Ges., Bd. XI, p. 1547 (1878). — 5) HESSE, Lieb. Ann., Bd. CCV, p. 360 (1880); Ber. chem. Ges., Bd. XI, p. 2234 (1878); OBERLIN u. SCHLAGDENHAUFFEN, Journ. pharm. chim. (4), Tome XXIX, p. 577 (1879). — 6) O. HESSE, Lieb. Ann., Bd. CCXI, p. 249 (1882); Ber. chem. Ges., Bd. XIII, p. 2308 (1880). — 7) G. FRAUDE, Ber. chem. Ges., Bd. XI, p. 2189 (1878); Bd. XII, p. 1560 (1879). — 8) HESSE, Ber. chem. Ges., Bd. X, p. 2161 (1877); Lieb. Ann., Bd. CLIV, p. 287 (1870); Bd. CLXVI, p. 272 (1873); Bd. CCXI, p. 280 (1882). — 9) HESSE, Ber. chem. Ges., Bd. X, p. 2162 (1877); Lieb. Ann., Bd. CCII, p. 141 (1880); ARATA, Just bot. Jahresber., 1892, Bd. II, p. 400. — 10) M. FREUND u. CH. FAUVET, Ber. chem. Ges., Bd. XXVI, p. 1084 (1893); Lieb. Ann., Bd. CCLXXXII, p. 247 (1894); HFSSE, *ibid.*, Bd. CCLXXXIV, p. 195 (1895). — 11) TH. PECKOLT, Zeitschr. österr. Apoth.-Ver., 1896, p. 889.

schen Pflanze alkaloidhaltig. Aus der Rinde war zu erhalten 2,72 Proz. Pereirin, 0,125 Proz. Geissospermin und Vellosin. Die nahe verwandte afrikanische *Tabernanthe iboga* Baill. enthält in der Stammrinde und in den Blättern Alkaloide [HALLER und HECKEL, DYBOWSKI und LANDRIN, LAMBERT und HECKEL¹⁾]; dem kristallisierbaren Ibogin wird von HALLER und HECKEL die Formel $C_{26}H_{32}N_2O_2$, von DYBOWSKI die Formel $C_{52}H_{66}N_6O_2$ zugeschrieben; die Wurzelrinde soll am reichsten an Alkaloiden sein. Alkaloidhaltig sind nach EIJKMAN ferner: *Tabernaemontana sphaerocarpa* und *Wallichiana* Steud., *Voacanga* (Orchipeda) foedita (Bl.), Arten der Gattung *Rauwolfia* (*Cyrtosiphonia spectabilis* und *madurensis*, eine *Ophioxylon*-art) liefern „Pseudobrucin“; Ochrosiaarten (*O. Ackerlingiae* und *Lactaria acuminata*). Das Alkaloid von *Kopsia flavida* Bl. wurde von GRESHOFF und VAN DEN DRIESSEN MAREEUW²⁾ bekannt gemacht. ARNAUD³⁾ fand ein Alkaloid Tanghinin in *Tanghinia venenifera* Dup. Thou. von Madagaskar. Es ist endlich auch *Nerium Oleander* alkaloidhaltig; BETTELI⁴⁾ unterschied ein Oleandrin und Pseudocurarin. Bei *Vinca rosea* L. und *pusilla* wiesen GRESHOFF und BOORSMA⁵⁾ ein Alkaloid nach. Auch die Rinde von *Kickxia arborea* Bl. enthält eine geringe Menge von Alkaloiden nach BOORSMA.

M. Asclepiadaceae.

Von Asclepiadaceen sind nur wenige alkaloidführende Pflanzen bekannt. Die südamerikanische *Morrenia brachystephana* Griseb. enthält nach ARATA und GELZER⁶⁾ im Rhizom ein Alkaloid, Morrenin, und HOOPER⁷⁾ gab von der Wurzel der *Tylophora asthmatica* das Tylophorin an. Nach GRESHOFF⁸⁾ ist auch *T. lutescens*, sowie *Marsdenia tinctoria* R. Br. alkaloidhaltig.

N. Tubiflorae: Boragaceen und Verbenaceen.

Die Samen mehrerer europäischer Boragaceen sind als alkaloidhaltig erwiesen. Zuerst fand BATTANDIER⁹⁾ bei *Heliotropium europaeum* (und *peruvianum*), daß die Samen Alkaloide enthalten; SCHLAGDENHAUFFEN und REEB¹⁰⁾, später GREIMER¹¹⁾ konstatierten dasselbe Alkaloid aus *Cynoglossum officinale* und *Echium vulgare*, welches als Cynoglossin benannt wurde, während eine chemisch sehr ähnliche, doch andere physiologische Wirkungen erzeugende Base aus *Symphytum officinale* *Symphytocynoglossin* ist. In allen diesen Boragaceen soll noch ein glykosidisches Alkaloid vorkommen, das Consolidin, welches mit Säuren gekocht Zucker und das toxische Consolicin liefert.

1) A. HALLER u. E. HECKEL, Compt. rend., Tome CXXXIII, p. 850 (1901); LAMBERT u. HECKEL, *ibid.*, p. 1236; J. DYBOWSKI u. E. LANDRIN, *ibid.*, p. 748. — 2) GRESHOFF, Verslag s'Lands plantentuin, 1890, p. 60; W. VAN DEN DRIESSEN-MAREEUW, Chem. Centr., 1896, Bd. II, p. 451. — 3) ARNAUD, Compt. rend., Tome CVIII, p. 1255. — 4) C. BETTELI, Ber. chem. Ges., Bd. VIII, p. 1197 (1875). — 5) S. Ann. 4, p. 282. — 6) ARATA u. GELZER, Ber. chem. Ges., Bd. XXIV, p. 1849 (1891). — 7) D. HOOPER, Pharm. Journ. Tr. (3), No. 1073, p. 617. — 8) S. Ann. 7, p. 284. — 9) BATTANDIER, Just bot. Jahresber., 1876, Bd. II, p. 859. — 10) SCHLAGDENHAUFFEN u. REEB, Pharmac. Post, 1892, p. 1. — 11) K. GREIMER, Arch. exp. Pathol., Bd. XII, p. 287 (1898); Arch. Pharm., Bd. CCXXXVIII, p. 505 (1900). Vgl. auch VOURNAZOS, Just bot. Jahresber., 1901, Bd. II, p. 111.

In den Blättern von *Lantana brasiliensis* soll nach NEGRETE und BUIZA¹⁾ ein Alkaloid Lantanin vorkommen. Bezüglich des Samens von *Vitex Agnus castus* L. ist der Alkaloidgehalt noch zweifelhaft²⁾.

Von Labiaten ist bisher kein Alkaloid bekannt.

O. Alkaloide der Solanaceen.

Wegen ihrer Mannigfaltigkeit und der wichtigen praktischen Anwendungen und des reichlichen Vorkommens in den Solanaceen haben die Alkaloide dieser Pflanzen eine besonders eifrige Bearbeitung gefunden, so daß sie in mancher Hinsicht zu den bestgekannten Pflanzenbasen gehören. Alle diese Alkaloide lassen ihre Konstitution als Verknüpfung des Pyridinringes mit dem 5-gliedrigen Pyrrolidinring auffassen, worin sich interessante Übergänge ergaben.

I. Die Nicotiana-Alkaloide.

Für die Gattung *Nicotiana* ist das Vorkommen des sauerstofffreien flüchtigen Alkaloides Nikotin $C_{10}H_{14}N_2$ charakteristisch, dem sich einige erst in neuester Zeit aufgefundene sehr ähnliche Begleitbasen anschließen. Nikotin ist in den meisten Arten der Gattung (besonders *N. Tabacum* L., *macrophylla* Spreng., *rustica* L., *glutinosa* L.) nachgewiesen; außerhalb der Gattung *Nicotiana* kommt das Alkaloid nicht vor, indem alle anders lautenden Angaben widerlegt worden sind³⁾. Die Feststellung des Nikotins als flüchtige Substanz bot manche Schwierigkeiten; VAUQUELIN⁴⁾ entdeckte die Flüchtigkeit des wirksamen Prinzips der Tabakblätter; rein dargestellt und benannt wurde die Base 1828 durch POSSELT und REIMANN⁵⁾; BARRAL⁶⁾ stellte die richtige Formel für das Alkaloid auf. Nikotin läßt sich unschwer aus der Pflanze gewinnen, wenn man das zerquetschte Material mit angesäuertem Wasser auszieht, das Extrakt einengt, Kalk zusetzt und das Nikotin abdestilliert. Um die Bestimmungsmethode hat sich SCHLOESING⁷⁾ große Verdienste erworben, und in neuerer Zeit wurden wegen der praktischen Wichtigkeit einer guten Nikotinbestimmungsmethode zahlreiche Vorschläge gemacht⁸⁾.

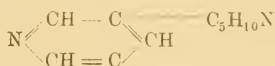
Nikotin ist eine farblose Flüssigkeit vom Charakter einer ziemlich starken Base, mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar, bräunt sich

1) BUIZA, Arch. Pharm., 1886, p. 984. — 2) Vgl. A. SCHNEEGANS, Journ. d. Pharm. f. Elsaß-Lothringen, 1897, No. 2. — 3) Bezüglich Cannabis wurde das Vorkommen von Nikotin widerlegt durch SIEBOLD und BRADBURY, Pharm. Journ. Tr., Vol. XII, p. 326 (1881). JOHANSON, Just Jahresber., 1878, Bd. I, p. 247, vermutete sogar in *Caltha palustris* Nikotin! — 4) VAUQUELIN, Annal. chim., Tome LXXI, p. 139 (1809). — 5) POSSELT u. REIMANN, Geigers Magaz. Pharm., Bd. XXIV, p. 138 (1828). Ferner HERBSTÄDT, Schweigg. Journ., Bd. XXXI, p. 442 (1821); DAVY, Journ. prakt. Chem., Bd. VII, p. 91 (1836); O. HENRY u. BOUTRON CHARLAND, ibid., Bd. X, p. 208 (1837); GAIL, Lieb. Annal., Bd. XVIII, p. 66 (1836); BARRAL, Compt. rend., Tome XIV, p. 224 (1842); ORTIGOSA, Lieb. Annal., Bd. XLI, p. 114 (1842); BARRAL, Annal. chim. phys. (3), Tome VII, p. 151 (1843). — 6) BARRAL, Ann. chim. phys. (3), Tome XX, p. 345 (1847); MELSENS, Lieb. Ann., Bd. XLIX, p. 353 (1844) hatte die halbso große Formel angenommen. — 7) TH. SCHLOESING, Ann. chim. phys. (3), Tome XIX, p. 230 (1847). — 8) Vgl. KISSLING, Zeitschr. analyt. Chem., Bd. XXII, p. 199 (1882), ibid., Bd. XXI, p. 64; Bd. XXXIV, p. 731 (1896); POPOVICI, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XIII, p. 445 (1889); PEZZOLATA, Ber. chem. Ges., Bd. XXIV, ref. p. 222 (1891); HEUT, Arch. Pharm., Bd. CCXXXI, p. 658 (1893); C. KELLER, Ber. pharm. Ges., Bd. VIII, p. 145 (1898); HEFELMANN, Pharm. Centralhalle, Bd. XXXIX, p. 523 (1898); J. TOTI, Chem. Centr., 1901, Bd. I, p. 973; Zeitschr. Unters. Nahr.- u. Genußmittel, Bd. VII, p. 151 (1904).

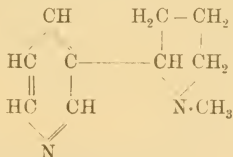
an der Luft unter Annahme des bekannten tabakartigen Geruches. Das natürliche Nikotin ist linksdrehend. Die rechtsdrehende Modifikation der Substanz wurde erst durch die Synthese des inaktiven Nikotins durch PICTET zugänglich. Durch Erhitzen des natürlichen Nikotins erhielten PICTET und ROTSCHY¹⁾ inaktives Alkaloid. Die Salze des nativen l-Nikotins sind rechtsdrehend. Bringt man ätherische Nikotinlösung mit ätherischer Jodlösung zusammen, so scheidet sich ein braunrotes, später kristallinisch werdendes Harz aus, und aus der darüber stehenden Lösung schießen mit der Zeit lange rubinrote Nadeln („ROUSSINSche Kristalle“ an²⁾). Durch Oxydation liefert Nikotin die lange bekannte Nikotinsäure, welche LAIBLIN³⁾ als Pyridinkarbonsäure erkannte. Da die Nikotinsäure die β -Karbonsäure des Pyridins ist:



so muß das Nikotin eine β -ständige Seitenkette am Pyridinring besitzen:



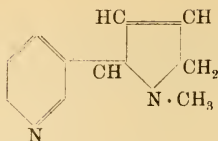
Die Natur dieser Seitenkette ergab sich aus den Tatsachen, daß beide N-Atome des Nikotins tertiären Charakter haben⁴⁾, daß es eine an N gebundene Methylgruppe enthält⁵⁾, und daß endlich der Pyrolidinring im Nikotin anzunehmen ist [PINNER⁶⁾]. Das von PINNER aufgestellte Nikotinkonstitutionsschema:



wurde durch die Forschungen von PICTET⁷⁾, dem es in neuester Zeit auch gelang, das Nikotin synthetisch darzustellen, sicher bewiesen.

PICTET und ROTSCHY⁸⁾ haben auch zuerst die in geringer Menge in den Tabakblättern neben Nikotin vorkommenden Begleitalkaloide festgestellt. Dieselben sind das flüssige Nikotein $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2$, welches die Konstitution:

1) PICTET u. A. ROTSCHY, Ber. chem. Ges., Bd. XXXIII, p. 2353 (1900). — 2) Über Jodide des Nikotins: KIPPENBERGER, Zeitschr. analyt. Chem., Bd. XLII, p. 232 (1903). Nikotinreaktionen: FRESENIUS, Qualitat. Analyse, p. 562; MELZER, Zeitschr. analyt. Chem., Bd. XXXVII, p. 345 (1898); SCHINDELMAIER, Pharm. Centralhalle, Bd. XL, p. 703 (1899). — 3) R. LAIBLIN, Ber. chem. Ges., Bd. X, p. 2136 (1877); Lieb. Ann., Bd. CXCVI, p. 129 (1879); HUBER, Lieb. Ann., Bd. CXLI, p. 271 (1867). — 4) PICTET u. GENEQUAND, Ber. chem. Ges., Bd. XXX, p. 2117 (1897). — 5) BLAU, Ber. chem. Ges., Bd. XXIV, p. 326; Bd. XXVI, p. 628, 1029; Bd. XXVII, p. 2535 (1894); HERZIG u. MEYER, ibid., Bd. XXVII, p. 319. — 6) A. PINNER, Ber. chem. Ges., Bd. XXV, p. 2807; Bd. XXVI, p. 292, 765 (1893); Bd. XXVII, p. 1056, 2861; Bd. XXVIII, p. 456 (1895); Arch. Pharm., Bd. CCXXXIII, p. 572 (1895). — 7) PICTET u. GENEQUAND, ibid., Bd. XXX, p. 2177; PICTET, Naturwiss. Rundsch., 1903, p. 567; A. PICTET u. A. ROTSCHY, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVII, p. 1225 (1904); PICTET, Compt. rend., Tome CXXXVII, p. 860 (1904). — 8) A. PICTET u. ROTSCHY, Ber. chem. Ges., Bd. XXXIV, p. 696 (1901).



besitzt, das flüssige Nikotimin $C_{10}H_{14}N_2$ und das feste krystallinische Nikotellin $C_{10}H_8N_2$ von noch nicht sichergestellter Konstitution. 10 kg konzentrierter Tabaklauge lieferten 1000 g Nikotin, 20 g Nikotin, 5 g Nikotin und 1 g Nikotellin. Daraus läßt sich noch kein Rückschluß auf das Mengenverhältnis der Alkaloide in den Tabakblättern ziehen. Der Gesamtalkaloidgehalt der Nicotianablätter beträgt meist $\frac{1}{2}$ —1 Proz. der Trockensubstanz, kann aber bis auf mehrere Prozente ansteigen. Pfeifentabake enthalten nach SINNHOLD¹⁾ 0,518—0,854 Proz., Cigarettentabake 0,801—2,887 Proz., Cigarren 0,872—2,957 Proz. Alkaloid.

Das „Nikotianin“, welches in der früheren Literatur eine gewisse Rolle spielte, ist nur ein Gemenge verschiedener Stoffe sehr komplizierter Natur, und kein selbständiges Alkaloid²⁾.

Der Samen der Nicotianaarten ist nach den neueren Versuchen von DE TONI, STARKE, ABO³⁾ frei von Nikotin und es tritt das Alkaloid erst mit der weiteren Entwicklung der Pflanze in allen grünen Teilen auf. ABO hat jedoch angeben, das im Tabaksamen ein Gluko-Alkaloid von den Eigenschaften des Solanins vorkomme; die Angelegenheit bleibt aber noch weiter zu untersuchen, da STARKE keinen Solaninartigen Stoff im Nicotianasamen finden konnte. Nach DE TONI findet sich das Nikotin bei älteren Pflanzen auch in der Wurzel, besonders in den subepidermalen Lagen der Rinde. Im Stamm führen die Epidermiszellen, die Basalzellen der Drüsenhaare Nikotin, und das Alkaloid ist sowohl in Blattstiel, als Spreite, als in den Blütenteilen vorhanden.

II. Basen der Atropingruppe.

In allen anderen Solaceen finden sich, gewöhnlich nebeneinander vorkommend oder sich in verschiedenen Teilen der Pflanze vertretend, eine Reihe von Alkaloiden, als deren Typus das Atropin gelten kann. Es sind dies das Atropin $C_{17}H_{23}NO_3$ mit den Isomeren: Hyoscyamin Pseudohyoscyamin und Hyoscin; das Atropamin $C_{17}H_{21}NO_2$ mit seinem Isomeren, dem Belladonnin; das Scopolamin $C_{17}H_{21}NO_4$. Hievon sind die verbreitetsten Basen das Atropin, Hyoscyamin und Scopolamin. Die Kenntnis dieser Alkaloide ist aber noch lange nicht abgeschlossen, und gerade die Forschungen der letzten Jahre über den Zusammenhang der Basen der Atropingruppe, um dessen Eruiierung sich LADENBURG, WILLSTÄTTER, E. SCHMIDT, GADAMER und HESSE die größten Verdienste erworben haben, berechtigen zu der Ansicht, das vielleicht noch andere nahe verwandte Alkaloide anzunehmen sind, und lassen vermuten, daß in der Pflanze Übergänge eines Alkaloides in andere Basen vorkommen, so daß die bisherigen Analysen noch nicht das richtige Bild von den nativen Alkaloiden geliefert haben.

1) H. SINNHOLD, Arch. Pharm., Bd. CCXXXVI, p. 522 (1898). — 2) VAUQUELIN, Annal. de chim., Tome LXXII, p. 25 (1809). — 3) DE TONI, Just bot. Jahresber., 1893, Be. I, p. 323; J. STARKE, Chem. Centr., 1901, Bd. II, p. 812 und Rec. trav. Institut. bot. Bruxelles, Tome V, p. 295 (1902); G. ABO, Botan. Literaturblatt, 1903, p. 186, 313.

In historischer Hinsicht sind als die ältesten Untersuchungen über Atropinbasen namhaft zu machen die Analyse der Belladonna durch VAUQUELIN¹⁾ (1809), die Arbeiten von BRANDES²⁾ und RUNGE³⁾ über Atropa, Datura und Hyoscyamus; doch erst GEIGER, HESSE⁴⁾ und MEIN⁵⁾ gewannen reine Atropinpräparate aus Atropa und Datura. Das Daturin der erstgenannten Forscher wurde von PLANTA⁶⁾ als Atropin erkannt. LIEBIG⁷⁾ fand die richtige Formel des Atropins auf. Die Atropinbasen sind sämtlich Ester einer stickstoffhaltigen Base mit einer stickstofffreien aromatischen Säure, was 1863 für das Atropin von KRAUT und LOSSEN⁸⁾ zuerst gezeigt wurde. Atropin gibt bei der Hydrolyse die Base Tropin: $C_8H_{16}NO$ und Tropasäure $C_9H_{10}O_3$ nach der Gleichung $C_{17}H_{23}NO_3 + H_2O = C_9H_{10}O_3 + C_8H_{15}NO$. LADENBURG⁹⁾ hat zuerst den umgekehrten Vorgang der Synthese des Atropin aus seinen Spaltungsstoffen 1879 ausgeführt. Nach LADENBURGS Vorgang bezeichnet man die Ester des Tropins als Tropeine. Die übrigen Atropinbasen werden in ganz ähnlicher Weise hydrolysiert. Das Hyoscyamin zerfällt wie Atropin in Tropin und Tropasäure [LADENBURG¹⁰⁾]; Atropamin und Belladonnin liefern neben Tropin die Atropasäure $C_9H_8O_2$, die man auch aus Tropasäure bei Behandlung mit $Ba(OH)_2$ erhält; das Skopolamin liefert wohl Tropasäure, aber nicht Tropin, sondern die Base Skopolamin $C_8H_{13}NO_2$ nach der Gleichung: $C_{17}H_{21}NO_4 + H_2O = C_9H_{10}O_3 + C_8H_{13}NO_2$. Für die anderen Basen ist der Verseifungsvorgang noch unbekannt. Das von HESSE¹¹⁾ aus der Wurzel von Scopolia atropoides angegebene Atroscin liefert nach GADAMER¹²⁾ ebenfalls Skopolin und Tropasäure.

Die Konstitution der Tropasäure wurde durch KRAUT¹³⁾ schon vor längerer Zeit aufgeklärt; bei der Oxydation der wasserärmeren Atropasäure entsteht Benzoesäure, während bei der Behandlung mit Natriumamalgam die der Phenylpropionsäure isomere Hydratropasäure $C_9H_{10}O_3$

gebildet wird. Tropasäure selbst ist

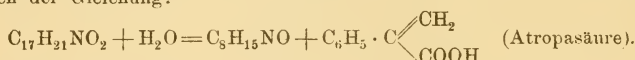
$$\begin{array}{c} C_6H_5 \quad H \\ \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad C \\ \quad \diagup \quad \diagdown \\ CH_2OH \quad COOH \end{array} \quad \text{somit als eine}$$

ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthaltende Substanz optisch aktiv. Die beiden optisch aktiven Modifikationen der Tropasäure, welche LADENBURG und HUNDT¹⁴⁾ zuerst scheideten, kommen in den natürlichen Alkaloiden ebenso vor wie die racemische Säure. Nach GADAMER ist das Hyoscyamin vom Atropin dadurch verschieden, daß Hyoscyamin der l-Tropasäure i-Tropinester, das Atropin aber der r-Tropasäure i-Tropinester ist, und in ganz analogem Verhältnisse stehen die Skopolinester: das Skopolamin und Atroscin zueinander, von denen ersteres der Ester der l-Tropasäure,

1) S. Ann. 2, p. 304. — 2) R. BRANDES, Schweigg. Journ., Bd. XXVI, p. 98 (1819); Bd. XXVIII, p. 9, 91 (1820); Bd. LXVII, p. 201 (1833). — 3) F. RUNGE, Annal. chim. phys. (2), Tome XXVII (1824); Schweigg. Journ., Bd. XLIII, p. 483 (1825). — 4) GEIGER u. HESSE, Lieb. Ann., Bd. VII, p. 269 (1833); Bd. V, p. 43 (1833); Bd. VI, p. 44 (1833). — 5) MEIN, Lieb. Ann., Bd. VI, p. 67 (1833). — 6) PLANTA, Lieb. Ann., Bd. LXXIV, p. 246, 252. — 7) LIEBIG, Lieb. Ann., Bd. VI, p. 66 (1833). — 8) KRAUT u. LOSSEN, Lieb. Ann., Bd. CXXVIII, p. 273 (1863); Bd. CXXXIII, p. 87 (1865); Bd. CXLVIII, p. 236 (1868). — 9) LADENBURG, Ber. chem. Ges., Bd. XII, p. 941 (1879). — 10) LADENBURG, Lieb. Ann., Bd. CCVI, p. 282 (1881); Ber. chem. Ges., Bd. XIII, p. 109, 254, 607 (1880); Bd. XXI, p. 3065 (1888). — 11) O. HESSE, Apoth.-Ztg., 1896, p. 312. — 12) GADAMER, Arch. Pharm., Bd. CCXXXIX, p. 294 (1901). — 13) KRAUT, l. c.; PFEIFFER, Lieb. Ann., Bd. CXXVIII, p. 273 (1863); LUDWIG, Arch. Pharm., Bd. CVII, p. 129; Bd. CXXVII, p. 102. Synthese der Tropasäure: LADENBURG u. RÜGHEIMER, Ber. chem. Ges., Bd. XIII, p. 2041 (1880). — 14) LADENBURG u. HUNDT, Ber. chem. Ges., Bd. XXII, p. 2590 (1889).

letzteres der Ester der r-Tropasäure ist. Daraus folgt, daß die durch verschiedene Mittel wie alkoholisches Kali, Schmelzen, sehr leicht zu bewerkstelligende Umwandlung von Hyoscyamin in Atropin nur auf einer Veränderung der Tropasäure beruht, indem die l-Tropasäure in die inaktive Form übergeführt: racemisiert wird. Wir müssen daher auch daran denken, daß bei der Präparation von Pflanzenmaterial vorhandenes Hyoscyamin sehr leicht in Atropin übergehen kann, und für viele Fälle ist es überhaupt zweifelhaft, ob das gefundene Atropin in der Pflanze wirklich präformiert war. Der umgekehrte Vorgang, die Überführung des Atropins in Hyoscyamin ist erst in neuester Zeit auf Grund der Arbeiten von GADAMER geglückt [AMENOMIYA¹⁾]: man muß das Atropin verseifen, die entstehende r-Tropasäure in ihre optisch aktiven Komponenten trennen und die d- und l-Tropasäure mit Tropin kuppeln; so erhält man das aus dem Pflanzenorganismus noch nicht isolierte d-Hyoscyamin und das synthetische l-Hyoscyamin, welches mit dem nativen Alkaloid übereinstimmt. Die Kuppelung der optisch aktiven Tropasäuren mit Skopolin ist bisher noch nicht gelungen.

Das Atropamin, welches HESSE²⁾ zuerst aus der Atropawurzel gewann, sowie das isomere Belladonnin [entdeckt 1858 durch HÜBSCHMANN³⁾ in den Blättern der Tollkirsche] sind beide, wie erwähnt, isomere Ester des Tropin mit Tropasäure, welche bei der Verseifung zerfallen nach der Gleichung:

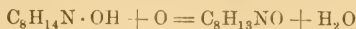


Die Atropasäure $\text{C}_6\text{H}_5 \begin{array}{l} \nearrow \\ \searrow \end{array} \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{CH}_2 \\ \searrow \text{COOH} \end{array}$ enthält kein asymmetrisches Kohlenstoffatom und es ist die Verschiedenheit dieser Basen noch nicht erklärt. Übrigens ist das Belladonnin keineswegs als ein sichergestelltes Alkaloid anzusehen; das Atropamin ist identisch mit dem optisch inaktiven Apotropin, welches man durch Wasserabspaltung aus natürlichem Atropin erhält⁴⁾.

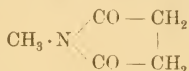
Das Tropin, der basische Paarling des Hyoscyamins, Atropins, und der letztgenannten Alkaloide, ist durch eine Reihe hervorragender chemischer Arbeiten von LADENBURG⁵⁾ und WILLSTÄTTER⁶⁾ vollständig aufgeklärt worden, und auch mehrfach synthetisch dargestellt, so daß also die Tropheinalkaloide zu den vollständig synthetisch aufzubauenden Pflanzenstoffen zählen. Das Tropin ist ein sekundärer Alkohol: es liefert durch

1) T. AMENOMIYA, Arch. Pharm., Bd. CCXL, p. 498 (1902); SCHLOTTERBECK, Chem. Centr., 1903, Bd. II, p. 1137. Daß die physiologischen Wirkungen des d- und l-Hyoscyamin sehr verschiedene sind, und demnach der Tierorganismus auf beide optischen Antipoden spezifisch reagiert, zeigte A. R. CUSHNY, Journ. of Physiol., Vol. XXX, p. 176 (1903). — 2) HESSE, Arch. Pharm., Bd. CCLXI, p. 87 (1891). — 3) HÜBSCHMANN, Jahresber. Chem., 1858, p. 376; KRAUT, Lieb. Ann., Bd. CXLVIII, p. 236 (1868). — 4) PESCI, Gazz. chim. ital., Vol. XII, p. 285, 329 (1882); HESSE, Lieb. Ann., Bd. CCLXXVII, p. 290. — 5) LADENBURG, Lieb. Ann., Bd. CCXVII, p. 74 (1883); ibid., p. 144; Ber. chem. Ges., Bd. XII, p. 944 (1879); Bd. XIII, p. 1081 (1880); Bd. XIV, p. 227, 342, 2126, 2403 (1881); Bd. XV, p. 1028, 1140 (1882); Bd. XXIX, p. 421 (1896). — 6) WILLSTÄTTER, Ber. chem. Ges., Bd. XXVIII, p. 3271 (1895); Bd. XXIX, p. 393, 936 (1896); Bd. XXX, p. 731, 2679; Bd. XXXI, p. 1535, 2498; Bd. XXXIII, p. 1170 (1900); Bd. XXXIV, p. 129, 1457, 3163; Lieb. Ann., Bd. CCCXVII, p. 204, 267, 307 (1901); Bd. CCCXXVI (1903).

Wasserentziehung das sauerstofffreie Tropidin: $C_8H_{15}NO = H_2O + C_8H_{13}N$, und geht bei der Oxydation in das ketonartige Tropinon über:



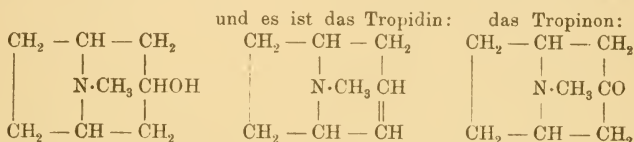
[CIAMICIAN und SILBER¹⁾]. Mit Brom liefert Tropidin bei 165° Dibrompyridin, und andererseits kann man durch die Bildung von n-Methylsuccinimid durch die Einwirkung von konzentriertem Chromsäuregemisch den Pyrrolidinring in dem Oxydationsprodukte des Tropins, der Tropinsäure $C_8H_{13}NO_4$ nachweisen [WILLSTÄTTER²⁾], n-Methylsuccinimid:



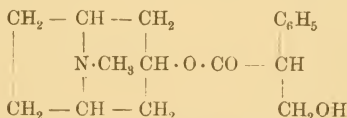
Die Tropinsäure ließ sich ferner bis zur n-Pimelinsäure



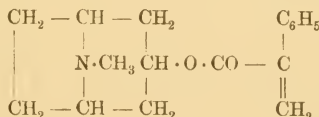
aufspalten. Deswegen wird das Tropin als ein 7 Kohlenstoffatome zählender Doppelring aus Pyridin und Pyrrolidin betrachtet von der Konstitution:



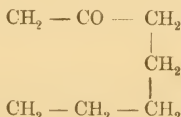
für Atropin und Hyoscyamin ergibt sich als Strukturformel:



für Atropamin (Apoatropin) und Belladonnin die Konstitution:



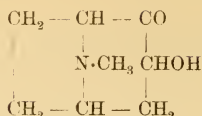
Vom Suberon:



ausgehend, ist WILLSTÄTTER die erste vollständige Synthese des Tropinringsystems geglückt.

Das Skopolin, welches als basischer Esterpaarling im Skopolamin und Atroscin sichergestellt ist, ist seiner Konstitution nach noch nicht völlig aufgeklärt; da es die CO- und OH-Gruppe enthält, so gaben ihm SCHMIDT und LUBOLDT³⁾ die Konstitution:

¹⁾ CIAMICIAN u. SILBER, Ber. chem. Ges., Bd. XXIX, p. 490 (1896). — ²⁾ WILLSTÄTTER, Ber. pharm. Ges., Bd. XIII, p. 50 (1903). — ³⁾ E. SCHMIDT u. LUBOLDT, Arch. Pharm., Bd. CCXXXVI, p. 11, 33; SCHMIDT, ibid., p. 47 (1898).



wobei die CO-Gruppe auch auf der anderen Seite der Alkoholgruppe situiert sein könnte.

Eine Reihe von Solanaceenbasen harrt aber noch der Aufklärung, so vor allem das von LADENBURG¹⁾ aus Hyoscyamussamen dargestellte Hyoscin, welches von manchen Autoren mit Unrecht mit Skopolamin identifiziert wurde. LADENBURG und ROTH²⁾ hatten angegeben, daß Hyoscin bei der Hydrolyse in Tropasäure und Pseudotropin zerfällt. Das vom Tropicocain bekannte Pseudotropin ist aber seither als Spaltungsprodukt von Solanaceenbasen nicht mehr gefunden worden. Das von HESSE angegebene Atroscin wird von GADAMER³⁾ aufgefaßt als eine Verbindung von i-Skopolamin (= r-Tropasäure i-Skopolinester) C₁₇H₂₁NO₄ mit zwei Molekülen Wasser, welche unter Abspaltung von 1 H₂O leicht in das gewöhnliche i-Skopolamin übergeht, während HESSE⁴⁾ die Identität von SCHMIDTS i-Skopolamin mit Atroscin behauptete. HESSES Atroscin-spaltungsprodukt Oscin, welches neben Tropasäure entsteht, ist Skopolin. Ein Alkaloid Pseudohyoscyamin wurde von Duboisia myoporoides [MERCK⁵⁾] und von der Mandragorawurzel [HESSE⁶⁾] angegeben; dasselbe soll dem Atropin isomer sein, und bei der Hydrolyse eine dem Tropin und Pseudotropin isomere Base neben Tropasäure liefern. Ein Alkaloid Mandragorin wurde von der Mandragorawurzel wiederholt angegeben [AHRENS, HESSE⁷⁾], während andere Autoren [THOMS und WENTZEL⁸⁾] in Mandragora nur Hyoscyamin und Skopolamin fanden. Nach HESSE ist Mandragorin der Formel C₁₅H₁₉NO₂ entsprechend und liefert bei der Spaltung Atropasäure und eine nicht näher bekannte Base. AHRENS gab eine dem Atropin isomere Zusammensetzung C₁₇H₂₃NO₃ an. Noch weniger ist bekannt von den Alkaloiden der Brunfelsia Hopeana Benth., von der zuletzt BRANDL⁹⁾ ein Manacin C₃₂H₃₃N₂O₁₀ und ein Manacein C₁₅H₂₅N₂O₉ angab; vielleicht sind dieselben von den Tropeinen und Skopoleinen weit verschieden. Weiter nicht untersuchte Alkaloide sind ferner das Grandiflorin aus Solanum grandiflorum [FREIRE¹⁰⁾], das Jurbabin aus Solanum paniculatum [GREENE¹¹⁾], das Anthocercin aus Anthocercis viscosa F. v. Muell. [MÜLLER¹²⁾] und das Alkaloid von Fabiana imbricata [RUSBY¹³⁾]. Eine Reihe älterer Alkaloidbenennungen kam in Wegfall durch die Feststellung, daß diese angeblichen besonderen Alkaloide nur Gemenge darstellen. Dies gilt vom „Daturin“ der älteren

1) LADENBURG, Ber. chem. Ges., Bd. XIII, p. 254, 1549 (1880; Bd. XIV, p. 1870 (1881). — 2) LADENBURG u. ROTH, Ber. chem. Ges., Bd. XVII, p. 151 (1884). — 3) J. GADAMER, Journ. prakt. Chem., Bd. LXIV, p. 565 (1901; Arch. Pharm., Bd. CCXXXVI, p. 382 (1898). — 4) O. HESSE, Journ. prakt. Chem., Bd. LXIV, p. 353 (1901; Süddeutsche Apoth.-Ztg., Bd. XXXVIII, p. 191 (1898). — 5) E. MERCK, Arch. Pharm., Bd. CCXXXI, p. 117 (1893). — 6) HESSE, Journ. prakt. Chem., Bd. LXIV, p. 274 (1901). — 7) AHRENS, Ber. chem. Ges., Bd. XXII, p. 2159 (1889); HESSE, vgl. Anm. 6. — 8) M. WENTZEL, Apoth.-Ztg., 1900, p. 794; THOMS u. WENTZEL, Ber. chem. Ges., Bd. XXXI, p. 2031 (1898); Bd. XXXIV, p. 1023 (1901). — 9) F. BRANDL, Zeitschr. Biolog., Bd. XXXI, p. 251 (1894); früher: LENARDSON, Just bot. Jahresber., 1884, Bd. I, p. 181. — 10) FREIRE, Compt. rend., Tome CV, p. 1074 (1887). — 11) GREENE, Am. journ. pharm., Vol. XLIX, p. 506 (1877). — 12) F. v. MÜLLER, Zeitschr. allg. österr. Apoth.-Ver., 1879, p. 257. — 13) RUSBY, Just bot. Jahresber., 1886, Bd. II, p. 347.

Autoren, welches SCHMIDT¹⁾ als ein Gemenge von Atropin und Hyoscyamin erkannte; ferner vom „Duboisin“ aus *Duboisia myoporoides*, dessen Identität mit Hyoscyamin LADENBURG²⁾ erkannte; sodann vom „Rotoin“ aus *Scopolia japonica*, von dem SCHMIDT und HENSCHKE³⁾ nachwiesen, daß es aus Atropin, Hyoscyamin und Skopolamin besteht.

Von den Bestimmungsmethoden für den Gesamtalkaloidgehalt bei *Atropa*, *Datura*, *Hyoscyamus* und anderen Solanaceen eignet sich besonders das modifizierte Verfahren von KELLER, wie es SCHMIDT⁴⁾ angegeben hat. Das feingepulverte im Exsiccator zur Gewichtskonstanz getrocknete Material (10 g) wird in einer dünnhalsigen Flasche mit Äther (90 g) + Chloroform (30 g) und 10 ccm NaOH (10 Proz.) geschüttelt durch zwei Stunden und dann stehen gelassen. Man fügt 10 ccm Wasser hinzu, läßt 1 Stunde stehen, filtriert 50 ccm der Lösung ab, destilliert hiervon die Hälfte ab bis zur Entfernung des Ammoniaks.

Der Rückstand wird mit etwa 100 ccm Äther in einem Scheidetrichter gewaschen, sodann 10–20 ccm 0,01 Normal-HCl oder H₂SO₄ zugefügt und durchgeschüttelt. Nach Trennung der Schichten wird die wässrige Lösung in eine 250 ccm-Flasche abgelassen, die durch wiederholtes Ausschütteln des Äther-Chloroformgemisches mit Wasser erhaltene wässrige Lösung hinzugefügt und die 150–200 ccm betragende Flüssigkeitsmenge mit 0,01 Normalkalilauge titriert. Als Indikator dient Jodeosin (5 Tropfen einer 0,2-proz. alkoholischen Lösung) und eine 1 cm hohe Ätherschicht. Zweckmäßig wird Lauge bis zur blaßroten Färbung der Lösung kubikcentimeterweise zugefügt, sodann durch 1 ccm Säure die Flüssigkeit wieder sauer gemacht und nun tropfenweise mit Kalilauge austitriert.

Auf Atropin oder Hyoscyamin berechnet, entspricht 1 ccm verbrauchte 0,01 Normal-HCl 0,00289 g Alkaloid. Eine gesonderte genaue Bestimmung der einzelnen Alkaloide ist derzeit noch nicht durchführbar, und eine Trennung von Atropin und l-Hyoscyamin ist bisher nicht gelungen. Der Nachweis des Hyoscyamins geschieht am besten, wenn Skopolamin gleichzeitig nicht anwesend ist, mittelst Polarisationsapparat.

Die Untersuchungen über Vorkommen und Verteilung der Solanaceenalkaloide in der Pflanze haben größtenteils noch nicht auf die leichte Überführbarkeit des Hyoscyamin in Atropin Rücksicht genommen, und geben wohl vielfach nicht das richtige Bild von der natürlichen Zusammensetzung des Alkaloidgemisches in den einzelnen Organen. Darauf ist bei der Bewertung vieler älterer Daten Rücksicht zu nehmen.

Lycium barbarum: mydriatisch wirkendes Alkaloid in kleiner Menge [SCHMIDT⁵⁾].

Atropa Belladonna: Der Gehalt an Gesamtalkaloiden ist in der Wurzel am größten [LEFORT, BUDDE⁶⁾] und beträgt daselbst 0,4 bis

1) E. SCHMIDT, Arch. Pharm., Bd. CCXXII, p. 329 (1884). — 2) LADENBURG, Ber. chem. Ges., Bd. XIII, p. 257 (1880). — 3) HENSCHKE, Just bot. Jahresber., 1887, Bd. II, p. 494; SCHMIDT u. HENSCHKE, Arch. Pharm., Bd. CCXXVI, p. 203 (1888). Das „Rotoin“ wurde angegeben von LANGGAARD, Amer. Journ. pharm., 1880; Arch. Pharm., Bd. CCXVIII, p. 315 (1881). — 4) E. SCHMIDT, Apoth.-Ztg., Bd. XV (1900), p. 13; Chem. Centr., 1900, Bd. I, p. 376. Vgl. bes. auch FELDHAUS, Dissert. Marburg, 1903. Ältere Lit. über Alkaloidbestimmung bei Solanaceen: DUNSTAN u. RANSOM, Pharm. Journ. Tr., 1884, p. 623, 739. — 5) E. SCHMIDT, Arch. Pharm., Bd. CCXXX, p. 207 (1892); Apoth.-Ztg., 1890, p. 511. — 6) LEFORT, Journ. de Pharm., 1872, p. 268; BUDDE, Arch. Pharm., Bd. CCXX, p. 441 (1882).

1 Proz.; die Blätter enthalten ungefähr halbsoviel (bis 0,58 Proz. nach GERRARD¹⁾), noch weniger enthalten die Früchte an Alkaloid, am wenigsten die Stengel. Kultivierte Pflanzen waren alkaloidärmer als die wilden Exemplare; die Blätter enthalten zur Blütezeit der Pflanze am meisten Alkaloide. Nach SCHÜTTE²⁾ und SCHMIDT³⁾ ist die Wurzel im Frühling am alkaloidreichsten. In der jungen Wurzel wurde nur l-Hyoscyamin, in der älteren daneben auch ein wenig Atropin gefunden. Die Blätter ergaben im Frühling und Herbst viel Hyoscyamin und etwas Atropin. Unreife wilde Früchte führten Hyoscyamin und etwas Atropin. Die reifen Beeren kultivierter Pflanzen enthielten Atropin und Hyoscyamin, bei wilden Pflanzen nur Atropin. In den Blättern soll nach HÜBSCHMANN und KRAUT auch Belladonnin vorkommen, in der Wurzel fand HESSE das Apotropin oder Atropamin; wenn diese Alkaloide überhaupt präformiert sind, so sind sie nur in relativ sehr kleiner Menge zugegen. Die gelbblühende Varietät („*Atropa lutea*“ der pharmazeutischen Autoren) soll in ihren reifen Früchten außer Atropin vielleicht auch Atropamin enthalten (SCHÜTTE, SCHMIDT).

Scopolia carniolica Jaqu. mit der als Varietät zugehörigen *Sc. Hladnickiana* Frey. enthält nach SCHMIDT und HENSCHKE⁴⁾ Hyoscyamin und Scopolamin [SCHMIDT⁵⁾].

Scopolia japonica Maxim. enthält im Rhizom Atropin, Hyoscyamin und Scopolamin [SCHMIDT⁶⁾]. MERCK⁷⁾ vermutete auch die Gegenwart von Atroscin.

Scopolia (Anisodus) lurida ergab nur Hyoscyamin (SCHÜTTE) und soll erst nach der Samenreife nach SIEBERT⁸⁾ Atropin enthalten.

Hyoscyamus niger führt in den Samen und im Kraute l-Hyoscyamin. In den Samen kommt auch Skopolamin vor. Nach GERRARD⁹⁾ enthalten die einjährigen Blätter und die Blätter des ersten Jahres bei zweijährigen Pflanzen und die Zweigspitzen der zweijährigen Pflanze etwa gleichviel Alkaloid; am meisten Alkaloid ist in der Wurzel der zweijährigen Pflanze vorhanden.

Bei *Hyoscyamus muticus* L. fand GADAMER¹⁰⁾ in den Samen 1,34 Proz. Hyoscyamin, in den Blättern 1,39 Proz., in der Achse 0,57 Proz., in der Wurzel 0,77 Proz. Die ägyptische Pflanze ist nach DUNSTAN und BROWN¹¹⁾ viel alkaloidreicher als die indische Pflanze.

Solanum tuberosum und *nigrum* enthalten nach SCHMIDT³⁾ sehr kleine Mengen mydriatisch wirkender Basen.

Mandragora officinarum (L.) Vis. enthält im Rhizom nach WENTZEL und THOMS Hyoscyamin und Skopolamin, nach AHRENS Mandragorin, nach HESSE auch noch Pseudohyoscyamin.

1) GERRARD, Just Jahresber., 1881, Bd. I, p. 99; 1882, Bd. I, p. 83; LYONS, ibid., 1886, Bd. I, p. 230. — 2) SCHÜTTE, Arch. Pharm., Bd. CCXXIX, p. 492 (1891). — 3) S. Ann. 5, p. 309. — 4) SCHMIDT u. HENSCHKE, Arch. Pharm., Bd. CCXXVI, p. 185, 203, 214 (1888). — 5) SCHMIDT, Arch. Pharm., Bd. CCXXVIII, p. 139, 435 (1890); Bd. CCXXVI, p. 185; Bd. CCXXIX, p. 518; Bd. CCXXX, p. 207; Bd. CCXXXII, p. 409; Bd. CCXXXVI, p. 47; Ber. chem. Ges., Bd. XXV, p. 2601; Bd. XXIX, p. 2009; HESSE, Lieb. Ann., Bd. CCCIII, p. 75 (1899). — 6) SCHMIDT, l. c. Ältere Untersuchungen: ELJMAN, Arch. Pharm., Bd. CCXXII, p. 359 (1884). — 7) MERCK, Chem. Centr., 1897, Bd. II, p. 362. — 8) SIEBERT, Arch. Pharm., Bd. CCXXVIII, p. 145 (1890). — 9) GERRARD, Just Jahresber., 1890, Bd. II, p. 306. — 10) GADAMER, Arch. Pharm., Bd. CCXXXVI, Heft 9 (1898). Auch PRAED, Just bot. Jahresber., 1898, Bd. II, p. 47. — 11) W. R. DUNSTAN u. BROWN, Proc. chem. soc., Vol. XVI, p. 207 (1901).

Datura arborea L. enthält nach LAUTERER¹⁾ Hyoscyamin ($\frac{2}{3}$) und Atropin ($\frac{1}{3}$), ebenso *Datura Knightii*. *Datura Stramonium* enthält im Samen nach SCHÜTTE und SCHMIDT wesentlich Hyoscyamin und wenig Atropin und Skopolamin. Die Nichtexistenz des „Daturin“ haben SCHMIDT und LADENBURG²⁾ erwiesen. FELDHAUS fand an Gesamtalkaloiden bei *Datura* im Samen 3,33—0,48 Proz., in der Hauptwurzel 0,1 Proz., in den Blättern 0,39 Proz., in den Blumenkronen 0,43 Proz., in den Keimlingen 0,67 Proz.

In den Blüten von *Datura alba* fand NAGELVOORT³⁾ 0,4 Proz. Hyoscin, HESSE⁴⁾ 0,51 Proz. Hyoscin außerdem sehr wenig Hyoscyamin und Atropin. In ägyptischer *Datura* wiesen DUNSTAN und BROWN 0,35 Proz. Hyoscyamin nach.

Die Same von *Datura fastuosa* enthalten nach VAN DEN DRIESSEN-MAREEUW⁵⁾ 0,149 Proz. Hyoscyamin.

Das Alkaloid von *Fabiana imbricata* ist noch näher festzustellen.

In Nicotianablättern findet sich nach SCHMIDT eine Spur mydriatisch wirkenden Alkaloide.

Aus der Gruppe der Salpiglossideen ist nur die Gattung *Duboisia* hinsichtlich ihrer Alkaloide näher bekannt. Für *Dub. myoporoides* R. Br. zeigte LADENBURG⁶⁾ die Identität des früher angegebenen Duboisin mit Hyoscyamin; SCHMIDT wies außerdem Skopolamin bei dieser Pflanze nach. Nach LAUTERER enthalten die jungen Blätter besonders Skopolamin, die älteren Hyoscyamin. BENDER⁷⁾ fand in *Duboisia*blättern 1,95 bis 2,18 Proz. Alkaloid. *Duboisia Leichhardtii* F. v. M. führt Skopolamin.

D. Hopwoodii enthält 1 Proz. des früher „Piturin“ genannten Alkaloides, welches ebenfalls mit Hyoscyamin identisch ist⁸⁾. Das Manacin und Manacein aus *Brunfelsia Hopeana* Benth. (BRANDL) bedarf noch weiterer Untersuchungen; über das Alkaloid von *Anthocercis viscosa* (Anthocercin) ist Näheres nicht bekannt.

An qualitativen Proben auf Atropinbasen fehlt es nicht, doch dürften die meisten, wie die von VITALI⁹⁾ zuerst für Atropin angegebene Reaktion, von vielen anderen Alkaloiden in ähnlicher Weise gegeben werden. Für die Frage nach der Lokalisation der Solanaceenalkaloide in den Geweben kommen eine Reihe von mikrochemischen Proben in Betracht. Eine nur den Tropinbasen eigentümliche Reaktion wäre diejenige, welche SCHOORL¹⁰⁾ auf das charakteristische mikroskopische Aussehen des jodwasserstoffsäuren Tropins gegründet hat. Man verseift die Untersuchungsprobe mit Natronlauge in der Wärme, fängt die Dämpfe auf einem Gläschen auf, versetzt das Kondensat mit etwas Salzsäure,

1) LAUTERER, Just bot. Jahresber., 1896, Bd. II, p. 457. — 2) E. SCHMIDT, Ber. chem. Ges., Bd. XIII, p. 370 (1880); LADENBURG u. G. MEYER, *ibid.*, p. 380; SCHMIDT, Lieb. Ann., Bd. CCVI, p. 274 (1881); Arch. Pharm., Bd. CCXXII, p. 329 (1882). — 3) NAGELVOORT, Just Jahresber., 1897, Bd. II, p. 54. — 4) O. HESSE, Lieb. Ann., Bd. CCCIII, p. 149 (1898). — 5) W. P. H. VAN DEN DRIESSEN-MAREEUW, Nederl. Tijdschr. Pharm., Bd. XI, p. 14 (1899). — 6) LADENBURG, Ber. chem. Ges., Bd. XIII, p. 257 (1880). Früher: PETIT, Journ. pharm. chim. (4), Tome XXVII, p. 333; Tome XXIX, p. 338 (1878). — 7) C. J. BENDER, Ber. chem. Ges., Bd. XVIII, Ref. p. 119 (1885). — 8) Piturin: F. v. MUELLER u. RUMMEL, Zeitschr. österr. allg. Apoth.-Ver., Bd. XVIII, p. 20 (1880); Ber. chem. Ges., Bd. XI, p. 2146 (1878); LIVERSIDGE, Pharm. Journ. Tr. (3), Vol. XI, p. 815 (1881). — 9) VITALI, Arch. Pharm., Bd. CCXVIII, p. 307 (1880). Fernere Reaktionen des Atropins: BECKMANN, *ibid.*, Bd. CCXXIV, p. 481 (1886); FLÜCKIGER, GERRARD, Pharm. Journ. Tr., 1886, p. 601; FRESENIUS, Qualitat. Analyse, p. 594—596; C. REICHARD, Chemik.-Ztg., Bd. XXVIII, p. 1048 (1904). — 10) SCHOORL, Chem. Centr., 1901, Bd. II, p. 560.

läßt eintrocknen und setzt ein Körnchen JK mit Wasser zu, worauf man nadel- und rautenförmige Kristalle des Tropiniodids erhält. Zum Nachweise der Alkaloide in den verschiedenen Teilen von *Hyoscyamus* empfiehlt SIIM-JENSEN¹⁾ vor allem Jodjodkali oder Kaliumwismutjodid. MOLLE²⁾ hat verschiedene Reagentien zum mikroskopischen Alkaloidnachweis kritisch verglichen: er meinte auf Grund mikroskopisch-chemischer Methoden auch bei einigen bisher nicht als alkaloidhaltig bekannten Pflanzen: *Nicandra physaloides*, *Physalis Alkekengi*, *Petunia violacea*, *Salpiglossis sinuata*, *Brufelsia americana*, Alkaloidgehalt konstatieren zu können.

Die Lokalisation der Tropinbasen in den Geweben wurde von mehreren Forschern genauer verfolgt; die Untersuchungen von CLAUTRIAU, MOLLE, SIIM-JENSEN, BARTH, FELDHAUS³⁾ beziehen sich auf *Datura* und *Hyoscyamus*, die Mitteilungen von DE WÉVRE⁴⁾ auf *Atropa Belladonna*. Im Samen führen nur die innersten, dem Endosperm anliegenden Schichten der Schale das Alkaloid; alkaloidhaltig ist nach FELDHAUS auch das reife Perikarp von *Datura*, während MOLLE angibt, in der reifen Fruchthülle kein Alkaloid gefunden zu haben. Die Wurzel führt bei *Hyoscyamus* die Hauptalkaloidmenge im Phellogen, auch in den Markstrahlen der Rinde, aber nicht im Holzteil (SIIM-JENSEN), während die *Datura*-wurzel nach MOLLE und FELDHAUS wenig alkaloidhaltig ist (die Seitenwurzeln sind alkaloidreicher) besonders im Holzteil Alkaloid führt. In den Achsentteilen enthält *Datura* viel Alkaloid in Kollenchym, *Hyoscyamus* am meisten in der Nähe der Siebteile, wenig in der Epidermis, viel, aber unregelmäßig verteilt, im Marke. *Atropa* soll sowohl in der Epidermis als in der Nähe des Bastes Alkaloid enthalten, in der Rinde mit zunehmendem Alter immer mehr. Die Laubblätter von *Datura* sind reich an Alkaloid in der Epidermis der Blattoberseite, enthalten sehr viel in den Leitbündeln, während die Blattepidermis von *Hyoscyamus* nach SIIM-JENSEN nicht alkaloidhaltig sein soll.

Einige physiologische Erfahrungen über die Solanaceenbasen wurden bereits oben in § 2 und 3 angeführt. Zu bestimmten Gesichtspunkten haben dieselben bisher ebensowenig führen können, wie die chemische Erforschung der Konstitution der Nikotin- und Tropinbasen in biologischer Hinsicht derzeit noch nicht ausgenützt werden kann.

III. Basen der SolaninGruppe.

Diese Alkaloide sind schwache Basen von Glykosidcharakter, deren Typus das bei den Solanaceen weitverbreitete Solanin ist, welches DESFOSSES⁵⁾ zuerst 1821 in den Beeren von *Solanum nigrum* und *Dulcamara* entdeckte, SPATZIER⁶⁾ hierauf aus Kartoffeln und Tomaten gewann, und aus Keimtrieben der Kartoffel durch BAUP, OTTO, BLANCHET⁷⁾ reichlich dargestellt werden konnte. Die Zusammensetzung des Solanins ist nach FIRBAS⁸⁾ $C_{52}H_{43}NO_{18} + 4\frac{1}{2}H_2O$, CAZENEUVE und

1) J. SIIM-JENSEN, *Bibliotheca bot.*, Heft 51 (1901). — 2) Ph. MOLLE, *Bull. soc. belge microsc.*, Tome XXI, p. 8 (1894). — 3) CLAUTRIAU, *Localisation et signification des alcaloïdes dans quelques grains*, 1894; MOLLE, l. c.; SIIM-JENSEN, l. c.; BARTH, *Bot. Centr.*, 1898; FELDHAUS, *Dissert. Marburg*, 1903. — 4) DE WÉVRE, *Journ. pharm. chim.* (5), Tome XVII, p. 262 (1888). — 5) DESFOSSES, *Schweigg. Journ.*, Bd. XXXIV, p. 265 (1822). — 6) J. SPATZIER, *Schweigg. Journ.*, Bd. LXI, p. 311 (1831); HENRY, *ibid.*, Bd. LXVIII, p. 79 (1833). — 7) BAUP, *Ann. chim. phys.* (2), Tome XXXI, p. 109 (1826); Fr. OTTO, *Journ. prakt. Chem.*, Bd. I, p. 58 (1834); *Ann. chim. phys.* (2), Tome LIII, p. 412 (1833); BLANCHET, *ibid.*, p. 414; WACKENRODER, *Arch. Pharm.*, Bd. XXXIII, p. 59 (1843). — 8) R. FIRBAS, *Monatshefte Chem.*, Bd. X, p. 541 (1889).

BRETEAU¹⁾ stellten die Formel $C_{28}H_{47}NO_{11} + H_2O$ auf. Die Spaltbarkeit des Alkaloides in Zucker und einen basischen Bestandteil (welcher den Namen Solanidin erhielt) fanden 1859 ZWINGER und KIND²⁾. FIRBAS gibt dem Solanidin die Formel $C_{40}H_{61}NO_2$. Als Paarling des Solanidins ist durch SCHULZ³⁾ und ZEISEL und WITTMANN⁴⁾ d-Glukose sichergestellt, neben welcher jedoch nach ZEISEL auch Rhamnose und ein drittes, noch nicht genauer untersuchtes Kohlenhydrat abgespalten werden. Die übrigen konstitutiven Eigentümlichkeiten des Solanins sind noch nicht festgestellt.

FIRBAS wies nach, daß das Solanin von einem sehr ähnlichen, gleichfalls durch Hydrolyse in Solanidin und Zucker zerfallbaren Alkaloidglykosid, dem Solanein $C_{52}H_{83}NO_{13}$ begleitet wird, welches man nur amorph kennt.

Die Verbreitung des Solanins ist sehr groß bei den Solanumarten in den Früchten [*S. tuberosum*, *nigrum*, *Dulcamara*, nach MISSAGHI⁵⁾ bei *S. sodomaeum*]. In den Kartoffelknollen findet es sich in den inneren Schichten der Rinde und in der Nähe der Triebknospen [BACH⁶⁾], reichlich auch nach Verwundungen der Knolle [KASSNER⁷⁾]. SCHNELL⁸⁾ fand die grauen Stellen von Kartoffeln von höherem Solaningehalt. Nach WEIL⁹⁾ soll bakterielle Infektion bei der Solaninbildung in aufbewahrten Kartoffeln eine wichtigere Rolle spielen, was aber jedenfalls noch näherer Aufklärungen bedarf. Nach den Bestimmungen von G. MEYER und von KLEPZOW¹⁰⁾ enthalten 1000 g Kartoffeln 0,044 g Solanin; die Keime 0,2 ‰, die Schalen 0,07 ‰, das Stärkeparenchym 0,02 ‰. JORISSEN und GROSJEAN¹¹⁾ fanden in den frischen Frühjahrstrieben der Kartoffel freies Solanidin zu 1,5 Proz. In den grünen Beeren von *S. tuberosum* wies RENTELEN¹²⁾ das Solanin nach. Bei *Solanum Dulcamara* konstatierte DAVIS¹³⁾ Solanin in den reifen Früchten zu 0,3—0,7 Proz., daneben auch freies Solanidin, welches aber besonders reichlich in den Blättern und den jungen Trieben festgestellt werden konnte; auch hier wurde Solanein als Begleitalkaloid nachgewiesen. In Wurzel und Beeren von *Solanum carolinense* fand LLOYD¹⁴⁾, in den Früchten von *S. insanum* ALESSANDRI¹⁵⁾ Solanin. RENTELEN gab außerdem Solanin an von *Sol. jasminoides*, *Physoclaena orientalis* (Wurzel), *Scopolia carniolica*, MARTIN¹⁶⁾ auch von *Scop. japonica*; bei *Physalis Alkekengi* und *Solanum nigrum* fand RENTELEN kein Solanin. ALBO gab von *Nicotianasamen* die Existenz einer Substanz an, welche Solanin ähnliche Reaktionen

1) CAZENEUVE u. BRETEAU, Compt. rend., Tome CXXVIII, p. 887 (1899). Auch HILGER u. MERKENS, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVI, p. 3204 (1903). — 2) ZWINGER u. KIND, Lieb. Ann., Bd. CIX, p. 244 (1859); Bd. CXVIII, p. 129 (1861); Bd. CXXII, p. 341 (1865). Auch MARTIN, Dissert. Erlangen, Just Jahresber., 1877, p. 604. — 3) F. SCHULZ, Chem. Centr., 1901, Bd. I, p. 36. — 4) ZEISEL u. WITTMANN, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVI, p. 3554 (1903). — 5) G. MISSAGHI, Ber. chem. Ges., Bd. IX, p. 83 (1876). — 6) O. BACH, Journ. prakt. Chem., Bd. VII, p. 248 (1873). — 7) G. KASSNER, Deutsche landw. Presse, 1887, p. 118; Just bot. Jahresber., 1890, Bd. I, p. 87. — 8) SCHNELL, Apoth.-Ztg., 1898, p. 775. — 9) WEIL, Arch. Hyg., Bd. XXX, p. 330 (1898). — 10) G. MEYER, Arch. exp. Pathol., Bd. XXVI, p. 361 (1895); KLEPZOW, Just Jahresber., 1895, Bd. II, p. 383. — 11) JORISSEN u. GROSJEAN, Bull. Acad. roy. belg. (3), Tome XIX, p. 245 (1890). — 12) RENTELEN, Just Jahresber., 1881, Bd. I, p. 102. — 13) FR. DAVIS, Chem. Centr., 1902, Bd. II, p. 804; Just bot. Jahresber., 1902, Bd. II, p. 13. — 14) LLOYD, Amer. journ. pharm., 1894, p. 161; THRUSH, ibid., 1897, No. 2. — 15) ALESSANDRI, Just Jahresber., 1889, Bd. I, p. 46. — 16) G. MARTIN, Arch. Pharm., Bd. CCXIII, p. 336 (1878).

gibt, die noch näher festzustellen wären. Nach ALBO¹⁾ nimmt der Solanin-gehalt bei der Keimung von *Solanum*- und *Capsicum*-arten zu, das Alkaloid findet sich besonders in den jüngsten Teilen der Pflänzchen; dann tritt eine Abnahme an Solanin ein, doch nur vorübergehend, und wenn die Pflänzchen 8–9 Blätter besitzen, steigt der Solanin-gehalt wieder an. Vielleicht findet das Solanin eine gewisse Verwendung im Stoffwechsel, da es ja glukosidischer Natur ist: wenigstens die Kohlenhydratpaarlinge können sich an den Stoffwechselvorgängen irgendwie beteiligen, wie es von PFEFFER und WEEVERS²⁾ für aromatische Glykoside behauptet und nachgewiesen worden ist.

Zum mikrochemischen Solaninnachweise hält SCHAARSCHMIDT³⁾ die Rotfärbung mit konzentrierter HNO_3 oder H_2SO_4 für genügend, WOTCZAL⁴⁾ hält die Rotfärbung mit Ammoniummetavanadinat und Schwefelsäure für die beste mikrochemische Solaninprobe. BAUER⁵⁾ wies kleine Mengen Solanin mit Tellursäure- H_2SO_4 nach (himbeerrote Färbung bei Erwärmen). Nach GRESHOFF⁶⁾ ist auch das javanische *Solanum auriculatum* Ait. sehr solaninreich.

Die von GRESHOFF angeführten Alkaloide von *Juanolla aurantiaca*, *Cestrum foetidissimum*, *Franciscea* u. a. sind noch näher festzustellen.

Von den übrigen Tubifloren ist bezüglich einer Acanthacee des indischen Monsungebietes, der *Justicia Adhatoda* L. (*A. vasica* Nees) das Vorkommen eines Alkaloides Vasicin durch HOOPER⁷⁾ angegeben worden. BOORSMA⁸⁾ erwähnt aber noch Gehalt an Alkaloiden bei einer ganzen Reihe javanischer Acanthaceen (*Strobilanthes*blätter, *Phlogacanthus cardinalis*, *Asystasia gangetica*, *Graptophyllum pictum*, *Justicia Gendarussa* L.) und Bignoniaceen (*Oroxylum indicum* Vent., *Tecoma stans* Juss., *Spathodea stipulata*), sowie der Scrophulariacee *Scoparia dulcis* L.

P. Familien der Rubiales.

Bezüglich der Rubiaceenalkaloide ist bereits zum großen Teile die Zugehörigkeit zu den Chinolinderivaten festgestellt worden, weswegen die noch wenig bekannten Basen aus Pflanzen dieser Familie im nächsten Paragraphen an die Chinolinbasen ange reiht werden mögen.

Von Caprifoliaceen sind als alkaloidführende Pflanzen erkannt: *Sambucus nigra*, aus dessen Rinde MALMÉJAC⁹⁾ ein noch nicht näher charakterisiertes Alkaloid, Sambucin, darstellte. Die Angabe, daß hier auch Coniin vorkommt, wurde bereits erwähnt.

HARTWICH¹⁰⁾ isolierte ferner aus *Triosteum perfoliatum* L. ein weiteres Alkaloid Triostein.

Die Wurzel von *Valeriana officinalis* soll nach WALLICZEWSKY¹¹⁾ zwei Alkaloide enthalten, Valerin und Chatinin, die nicht näher bekannt sind.

1) G. ALBO, Just bot. Jahresber., 1900, Bd. II, p. 257. Vgl. auch MOLLE, l. c. — 2) PFEFFER, Pflanzenphysiologie, 2. Aufl., Bd. I. p. 492 (1897); TH. WEEVERS, Jahrb. f. wiss. Bot., Bd. XXXIX, p. 229 (1903). — 3) J. SCHAARSCHMIDT, Zeitschr. wiss. Mikrosk., Bd. I, p. 61 (1884). — 4) WOTCZAL, Zeitschr. wiss. Mikrosk., Bd. V, p. 19 (1888); Just bot. Jahresber., 1887, Bd. I, p. 191. — 5) BAUER, Zeitschr. angew. Chem., 1899, p. 99. — 6) S. Ann. 7, p. 284. — 7) D. HOOPER, Pharm. Journ. Tr. (3), Tome XVIII, p. 841 (1888). — 8) S. Ann. 4, p. 282. — 9) F. MALMÉJAC, Journ. pharm. chim. (6), Tome XIV, p. 17 (1901). — 10) C. HARTWICH, Arch. Pharm., Bd. CCXXXIII, p. 118 (1895). — 11) ST. WALLICZEWSKY, Chem. Centr., 1891, Bd. I, p. 927; Just bot. Jahresber., 1892, Bd. II, p. 395.

Q. Reihe der Campanulatae.

Von den Campanulaceen sind eine Anzahl von Lobeliaarten als alkaloidhaltige Pflanzen bekannt. Von *Lobelia inflata*, *nicotianifolia* und *purpurascens* werden zwei Alkaloide als nebeneinander vorkommend angegeben; das Lobelin, von der Zusammensetzung $C_{12}H_{23}NO_2$ [SIEBERT¹⁾] gibt beim Erhitzen mit Kali pyridinartig riechende Produkte und soll nach PASCHKIS und SMITA²⁾ unter Bildung von Benzoesäure spaltbar sein. Mit der Untersuchung des Lobelins, dessen Lokalisation in den Blattgeweben und Stengelgeweben noch unbekannt ist, beschäftigten sich weiter DRAGENDORFF und v. ROSEN, LEWIS, sowie MAIDEN und HAMLET³⁾.

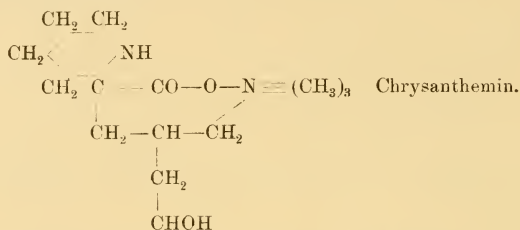
Auch die giftige *Isotoma longiflora* Presl ist nach PLUGGE⁴⁾ alkaloidführend.

Unter den Cucurbitaceen wurde die südafrikanische *Cucumis myriocarpa* von ATKINSON⁵⁾ als alkaloidhaltige Pflanze angegeben; die toxische Base wurde Myriocarpin genannt. Auch die Bryoniaarten sollen noch wenig untersuchte Alkaloide enthalten. DE KONINCK und MARQUART⁶⁾ beschrieben aus dem Bryoniarhizom ein Bryonicin $C_{10}H_{17}NO_2$; ferner soll die australische *B. laciniosa* alkaloidhaltig sein⁷⁾. Inwiefern nicht Verwechslungen mit den Cucurbitaceenglykosiden vorgekommen sind, wird noch festzustellen sein.

Nach den Zusammenstellungen von GRESHOFF⁸⁾ sind unter den Compositen sehr zahlreiche alkaloidführende Pflanzen zu finden, die zu etwa 30 Gattungen zählen. Die meist wenig gekannten Basen lassen sich in der Regel mit Chloroform am besten extrahieren, und fanden sich meist in den Samen (Schließfrüchten), seltener in den grünen Teilen der Pflanze am reichlichsten vor. In einzelnen Fällen, wie bei dem von ARATA⁹⁾ für *Baccharis cordifolia* Lam. angegebenen Baccharin, lauten die Angaben noch widersprechend. GRESHOFF konnte dieses Alkaloid nicht wiederfinden. In *Achillea Millefolium* gab ZANON¹⁰⁾ 1846 das nicht analysierte Achillein an; nach PLANTA¹¹⁾ soll das Alkaloid $C_{20}H_{38}N_2O_{15}$ aus *A. moschata* mit dieser Base identisch sein; daneben soll ein zweites Alkaloid, Moschatin $C_{21}H_{27}NO_7$ vorkommen und beide Alkaloide sollen beim Erhitzen mit Säure Zucker abspalten. *Artemisia Abrotanum* enthält nach GIACOSA¹²⁾ das kristallisierbare Abrotanin $C_{21}H_{22}N_2O$. Die Wurzel von *Anacyclus Pyrethrum* DC. enthält hauptsächlich in ihrer Rinde Alkaloid. THOMPSON¹³⁾ nannte die Substanz Pyrethrin. Die Base ist den neueren Untersuchungen von DUNSTAN und GARNETT¹⁴⁾ und von SCHNEEGANS¹⁵⁾ zufolge kristallisierbar und scheint nach DUNSTAN ein Pyridinderivat zu sein. DUNSTAN hält sie für identisch mit dem Alkaloid von *Piper ovatum* (Piperovatin): $C_{16}H_{21}NO_2$ und schlug die Benennung Pellitorin für beide Basen vor.

1) SIEBERT, Dissert. Marburg, 1891. — 2) H. PASCHKIS u. A. SMITA, Monatshefte Chem., Bd. XI, p. 131 (1890). — 3) W. H. LEWIS, Pharm. Journ. Tr. (3), Vol. VIII, p. 561 (1878); G. DRAGENDORFF, Pharm. Ztg. Rußland, 1886, Bd. XXV, No. 23; H. v. ROSEN, ibid., p. 30; MAIDEN u. HAMLET, Just bot. Jahresber., 1895, Bd. II, p. 372. — 4) S. Ann. 14, p. 294. — 5) G. A. ATKINSON, Pharm. Journ. Tr. (3), Vol. XVIII, p. 1 (1888). — 6) L. DE KONINCK u. P. C. MARQUART, Ber. chem. Ges., Bd. III, p. 281 (1870). — 7) Just bot. Jahresber., 1897, Bd. I, p. 59, Ref. 193. — 8) M. GRESHOFF, Ber. pharm. Ges., Bd. X, p. 148 (1900). — 9) P. ARATA, Pharm. Journ. Tr. (3), Vol. X, p. 6 (1879). — 10) ZANON, Lieb. Ann., Bd. LVIII, p. 21 (1846). — 11) v. PLANTA, Lieb. Ann., Bd. CLV, p. 153 (1870). — 12) GIACOSA, Jahresber. Chem., 1883, p. 1356. — 13) C. THOMPSON, Pharm. Journ. Tr., Vol. XVII, p. 567 (1887). — 14) W. R. DUNSTAN u. GARNETT, Chem. News, Vol. LXXI, p. 33 (1895). — 15) SCHNEEGANS, Chem. Centr., 1896, Bd. II, p. 945.

In den Blüten von *Chrysanthemum roseum* Web. u. Mohr (*Pyrethrum carneum* M. B.) fand JOUSSET DE BELLESME¹⁾ ein Alkaloid auf. Späterhin wurden hauptsächlich die Blüten von *Chrysanthemum cinerariifolium* (Trev.) Bocc. untersucht, deren Alkaloid durch die Arbeiten von MARINO ZUCCO²⁾ näher aufgeklärt worden ist. Das Chrysanthemin $C_{14}H_{28}N_2O_3$, kristallisierbar, verrät durch seine Spaltungsprodukte bei der Destillation mit Alkali: Trimethylamin, H_2 , CO_2 , γ -Oxybuttersäure und Piperidinkarbonsäure seine Abstammung von Hexahydropyridin und seinen betainartigen Charakter. Als Konstitutionsschema stellte MARINO Zucco das folgende auf:



Tarchonanthus camphoratus L. soll in den Blättern nach CANZONERI und SPICA³⁾ ein sehr zersetzliches Alkaloid enthalten. In *Grindelia robusta* Nutt. fand J. FISCHER⁴⁾ ein Alkaloid, welches GRESHOFF bestätigt. Aus *Senecio vulgaris* isolierten GRANDVAL und LAJOUX⁵⁾ eine Menge (0,05 Proz.), nach der Jahreszeit wechselnd, eines Alkaloides, Senecionin $C_{18}H_{26}NO_6$, welches von einer zweiten Base, dem Senecin, begleitet wird. In zahlreichen Echinopsarten fand GRESHOFF⁶⁾ das Echinopsin $C_{11}H_9NO$ auf, nebst Begleitalkaloiden. Über die verschiedenen von GRESHOFF angegebenen, noch eines näheren Studiums harrenden Alkaloide von Arten der Gattungen *Buphthalmum*, *Centaurea*, *Helianthus*, *Picris*, *Rudbeckia*, *Zinnia* und vieler anderer vergleiche man die Daten in der zitierten Arbeit von GRESHOFF.

Die Angabe über das Vorkommen von Hyoscyamin bei *Lactuca virosa* und *sativa* [DYMOND⁷⁾] haben BRAITHWAITE und STEVENSON⁸⁾ bestritten; doch scheint nach FARR und WRIGHT⁹⁾ hier wirklich eine kleine Menge eines mydriatischen Alkaloides vorhanden zu sein.

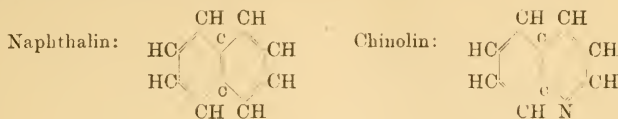
§ 6.

Chinolinbasen als Stoffwechselprodukte der Pflanzen.

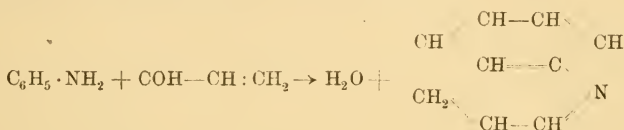
Die Muttersubstanz einer größeren Anzahl von Alkaloiden von Pflanzen aus den Familien der Rubiaceen und Loganiaceen ist das

1) JOUSSET DE BELLESME, Journ. pharm. chim. (4), Tome XXIV, p. 139 (1876). — 2) F. MARINO ZUCCO, Rend. Linc. (4), Vol. VI, p. 571 (1890); Gazz. chim. ital., Vol. XXI, p. 516 (1891); Ber. chem. Ges., Bd. XXIV, Ref. p. 910 (1891); Chem. Centr., 1895. Bd. I, p. 1069. — 3) F. CANZONERI u. G. SPICA, Ber. chem. Ges., Bd. XV, p. 1760 (1882). — 4) J. FISCHER, Pharm. Journ. Tr., Vol. XIX, p. 47 (1889). — 5) A. GRANDVAL u. H. LAJOUX, Compt. rend., Tome CXX, p. 1120 (1895). — 6) M. GRESHOFF, Rec. trav. chim. Pays-Bas, Tome XIX, p. 360 (1901). — 7) T. S. DYMOND, Journ. chem. soc., Vol. LXI, p. 90 (1892). — 8) J. O. BRAITHWAITE u. STEVENSON, Chem. Centr., 1903, Btl. II, p. 762. — 9) E. H. FARR u. R. WRIGHT, Pharm. Journ., Vol. XVIII, p. 186 (1904).

Chinolin, dessen Konstitution seit den Arbeiten von KÖRNER (1869) als die des Naphthalins gilt, mit der Vertretung einer CH-Gruppe in α -Stellung durch ein Stickstoffatom:

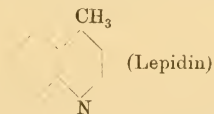


worin der Pyridinring mit dem Benzolring vereinigt erscheint. Von den Synthesen des Chinolinringes sei die berühmte SKRAUPSCHE¹⁾ Synthese des Chinolins durch Erhitzen von Anilin und Nitrobenzol mit Schwefelsäure und Glycerin namhaft gemacht, welche einige Modifikationen zuläßt. Hierbei gibt das Anilin mit dem aus Glycerin entstehenden Akrolein das intermediäre Vereinigungsprodukt



welches mit dem vom Nitrobenzol gelieferten Sauerstoff Wasser und unter Ringschluß Chinolin liefert. Physiologische Anwendungen ließen sich von dieser Entstehungsmöglichkeit des Chinolinringes noch nicht machen. Die einzige chemische Tatsache, welche physiologische Anwendungen auf Entstehung von Chinolinbasen im Organismus zuläßt, ist die Beziehung der Chinolinderivate zur Indolgruppe, besonders seit der mehrfach erwähnten Entdeckung ELLINGERS über den Übergang des Tryptophans in Kynurensäure im Tierorganismus.

Als Abbauprodukte von Alkaloiden werden verschiedene Chinolin-
derivate gewonnen. Darunter ist zu erwähnen das Lepidin oder γ -Methyl-



chinolin und die γ -Chinolinmonokarbonsäure, welche als Oxydationsprodukt des Cinchonins mehrfach erhalten werden kann.

Die Alkaloide der Loganiaceen.

Die Loganiaceenbasen können mit einigem Rechte unter die Chinolinderivate gerechnet werden, seit TAFEL für das Strychnin die Abstammung von einem hydrierten Chinolin wahrscheinlich gemacht hat; das zweite wichtige Strychnosalkaloid, das Brucin, ist aber wohl nichts anderes als ein Dimethoxylstrychnin. Über die anderen Loganiaceenalkaloide ist allerdings wenig mehr bekannt, als daß ihre physiologischen Wirkungen auf den Wirbeltierorganismus denjenigen des Strychnins und Brucins recht ähnlich sind.

1) SKRAUP, Monatshefte Chem., Bd. I, p. 316; Bd. II, p. 141 (1880).

Die Hauptalkaloide der Gattung *Strychnos* sind das Strychnin und Brucin. PELLETIER und CAVENTOU¹⁾ isolierten 1819 zuerst diese Basen aus der Brechnuß, den Ignatiusbohnen, der Rinde von *Strychnos nux vomica* („falsche Angosturarinde“). *Strychnos nux vomica* enthält im Endosperm und Embryo des reifen Samens sehr reichlich beide Alkaloide; das früher angegebene „Igasurin“ ist nur ein Gemisch von Strychnin und Brucin [SHENSTONE²⁾]. Man extrahiert die Alkaloide am besten mit Äther und Chloroform [ALLEN³⁾]. Es sind eine ganze Reihe Bestimmungsverfahren für die Krähennußalkaloide ausgearbeitet worden, auf die hier nicht näher eingegangen werden soll, unter Verweisung auf die Arbeiten von SANDOR, GORDIN, KELLER, SMITH⁴⁾ und anderer Forscher.

In schön entwickelten Samen steigt der Alkaloidgehalt nach DUNSTAN und SHORT⁵⁾ auf 4,5 bis 5,34 Proz., in den Handelsorten fand SANDOR 2,7—3,13 Proz. Alkaloidreicher sind die Ignatiusbohnen des Handels. Die Trennung des Strychnins und Brucins geschah durch Alkohol, durch die leichtere Löslichkeit des Brucins in H_2SO_4 [LYONS⁶⁾], durch Herstellung der Ferrocyanverbindungen [DUNSTAN und SHORT⁷⁾] oder, was SANDOR empfahl, durch Zerstörung des Brucin mit Kaliumpermanganat. Nach SANDOR beträgt das Strychnin in den *Nux vomica*-Samen 44 bis 45,6 Proz., in Ignatiusamen 60,7—62,8 Proz. der Gesamtalkaloide, so daß im ersten Falle 1 Äquivalent Strychnin und 1 Äquivalent Brucin, im zweiten Falle 2 Äquivalente Strychnin und 1 Äquivalent Brucin zusammen vorkommen. Die „Igasursäure“, welche PELLETIER und CAVENTOU in den Strychnosamen entdeckten, ist nach SANDOR Kaffeegeerbsäure. Das Fruchtfleisch von *S. nux vomica* enthält nach DUNSTAN und SHORT⁵⁾ 1,4 Proz. Strychnin und 1,0 Proz. Brucin. In der Rinde von *S. nux vomica* überwiegt das Brucin weitaus über das Strychnin [SHENSTONE⁸⁾]. Junge Rinde enthält nach GREENISH⁹⁾ 3,1 Proz., ältere Rinden 1,68 Proz. Brucin. SMITH¹⁰⁾ fand 6,4 Proz. Alkaloide in der Strychnosrinde. In den Blättern von *S. nux vomica* sowie *S. Tieuté* fand BOORSMA¹¹⁾ ein drittes, weniger giftiges, Alkaloid auf, das Strychnicin, welches auch im Fleische und in der harten Schale, sowie in der orangefarbenen

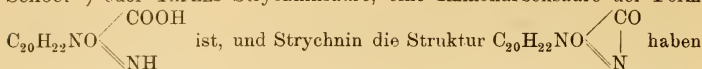
1) PELLETIER u. CAVENTOU, Acad. Paris, 1818; Gilb. Ann., Bd. LXIII, p. 287, 322 (1819); Ann. chim. phys. (2), Tome X. p. 142 (1819); (2), Tome XII, p. 113 (1819); Tome VIII, p. 323 (1818); Schweigg. Journ., Bd. XXV, p. 405 (1819); Bd. XXVIII, p. 32 (1820); Bd. XLII, p. 65 (1824); Ann. chim. phys. (2), Tome XXVI, p. 44. PELLETIER u. CAVENTOU nannten das „Alkali“ der Krähenaugen zuerst „Vauqueline“. OSANN (Schweigg. Journ., Bd. XXV, l. c.) und BUCHNER (Rep. Pharm., Bd. V, p. 153) schlugen die Benennung „Strychnin“ vor. Das Brucin erhielt die Bezeichnung von der Herleitung der betreffenden Rinde von *Brucea antidisenterica*. Ferner: DUFLOS, Schweigg. Journ., Bd. LXII, p. 68 (1831); MARCHAND, Journ. prakt. Chem., Bd. XLIV, p. 185 (1848); NICHOLSON u. ABEL, Lieb. Ann., Bd. LXXI, p. 79 (1849); HAGEN, ibid., Bd. CIII, p. 159 (1857). — 2) SHENSTONE, Journ. chem. soc., Vol. XXXVII, p. 235 (1880). — 3) ALLEN, Zeitschr. analyt. Chem., Bd. XXI, p. 152 (1881). — 4) G. SANDOR, Apoth.-Ztg., Bd. XII, p. 17 (1897); DOWGARD, Chem. Centr., 1903, Bd. I, p. 98; GORDIN, Arch. Pharm., Bd. CCXL, p. 641; KELLER, Chem. Centr., 1893, Bd. I, p. 424; SMITH, Chem. Centr., 1903, Bd. II, p. 224. — 5) DUNSTAN u. SHORT, Pharm. Journ. Tr., 1884, p. 732. — 6) LYONS, Chem. Centr., 1902, Bd. II, p. 665. — 7) DUNSTAN u. SHORT, Pharm. Journ. Tr. (3), Vol. XIV, p. 290 (1883). — 8) SHENSTONE, Pharm. Journ. Tr., 1877, p. 445; CAZENEUVE, Journ. pharm. chim. (4), Tome XXVIII, p. 189 (1878); H. BECKURTS, Arch. Pharm. (1892), Bd. CCXXX, p. 549. — 9) GREENISH, Pharm. Journ. Tr., 1879, p. 1013. — 10) SMITH, Just bot. Jahresber., 1892, Bd. II, p. 407. — 11) BOORSMA, Chem. Centr., 1902, Bd. II, p. 470; Bot. Centr., Bd. LXXXIX, p. 472 (1902).

Haut der letzteren nachgewiesen werden konnte. Strychnin und Brucin sind ferner gefunden in Rinde und Holz von *Str. colubrina*; Holz enthält nach GREENISH 0,96 Proz., die Rinde 5,54 Proz. der Trockensubstanz an Alkaloiden. In Rinde und Holz von *St. ligustrina* fand GREENISH nur Brucin; im Holze 2,26 Proz., in der Rinde 7,38 Proz. der Trockensubstanz an diesem Alkaloid. Nach FLÜCKIGER¹⁾ ist bei der Stammpflanze der Ignatiusbohnen (welche vielleicht *S. multiflora* Bth. ist) sowohl in der Rinde und im Holze des Stammes Alkaloid vorhanden, wie im Samen, aber nur sehr wenig in der Wurzel, kein Alkaloid in Blättern und Fruchtfleisch. Nach GAUTRET und LAUTIER²⁾ ist in den Teilen der afrikanischen *St. Jeaja* nur Strychnin, und kein Brucin vorhanden; am meisten Alkaloid enthält die Wurzel. In den Samen von *Str. potatorum* L. fil. fand BECKURTS³⁾ weder Strychnin noch Brucin. BOORSMA⁴⁾ konstatierte in den Blättern und im Holze von *S. Tienté* Lesch. wohl Strychnin, aber kein Brucin; als ganz alkaloidfrei erwiesen sich die Blätter und das Holz von *S. laurina* Wall., sowie die Rinde und die Blätter von *S. monosperma* Miq. Bei einer Reihe anderer Strychnosarten scheinen Strychnin und Brucin durch nicht näher bekannte ähnliche Basen vertreten zu werden. So scheint nach CAMPHIUS⁵⁾ die Rinde von *S. guyanensis*, nach THOMS⁶⁾ die Fruchtschale und die Rinde von *S. Dekindtiana* ein mit Strychnin und Brucin nicht identisches Alkaloid zu enthalten; Fruchtfleisch und Samen der letzteren Art sind alkaloidfrei. Von Strychnosalkaloiden ist schließlich noch das Curarin und Curin gewisser südamerikanischen Arten zu erwähnen, welche zur Herstellung des Curare des Handels dienen. Hierbei soll nach JOBERT⁷⁾ wahrscheinlich die Rinde von *St. Castelnæ* Wedd. in Betracht kommen; VILLIERS⁸⁾ behauptete, in der Wurzelrinde von *St. toxifera* die Curarealkaloide nachgewiesen zu haben.

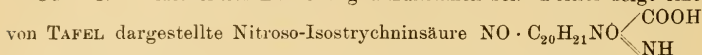
Die Zusammensetzung des in Wasser sehr wenig löslichen Strychnins ist $C_{21}H_{22}N_2O_2$ [REGNAULT, NICHOLSON und ABEL⁹⁾], die wässrige Lösung ist linksdrehend. Die Abbauprobe haben beim Strychnin sehr verschiedenartige aromatische Produkte geliefert. In der Kalischmelze liefert es Indol und Skatol [GOLDSCHMIDT, STOEHR¹⁰⁾], mit Alkali destilliert ein Tetrahydrochinolin, wie das Cinchonin [OECHSNER DE CONINCK¹¹⁾], bei der Oxydation mit Salpetersäure Pikrinsäure [SHENSTONE¹²⁾]; jedenfalls sind aromatische Gruppen in Strychnin zugegen. In den trefflichen Arbeiten von TAFEL¹³⁾ über das schwierige Problem der Strychnosbasen hat sich gezeigt, daß ein durch alkoholisches Kali aus Strychnin erhaltliches phenolartiges Abbauprodukt, das Strychnol, von LOEBISCH und

1) FLÜCKIGER, Arch. Pharm. (1889), Bd. CCXXVII, p. 145. — 2) GAUTRET u. LAUTIER, Just bot. Jahresber., 1896, Bd. II, p. 473. — 3) S. Ann. 8, p. 318. — 4) S. Ann. 4, p. 282. — 5) S. CAMPHIUS, Just bot. Jahresber., 1899, Bd. II, p. 9. — 6) THOMS, ibid., p. 61. — 7) JOBERT, Compt. rend., Tome LXXXVI, p. 121 (1878). — 8) VILLIERS, Journ. pharm. chim. (5), Tome XI, p. 653 (1885). — 9) REGNAULT, Lieb. Ann., Bd. XXVI, p. 17 (1838); Bd. XXIX, p. 59 (1839); NICHOLSON u. ABEL, ibid., Bd. LXXI, p. 93 (1849). — 10) H. GOLDSCHMIDT, Ber. chem. Ges., Bd. XV, p. 1877 (1882); C. STOEHR, ibid., Bd. XX, p. 1108 (1887). — 11) OECHSNER DE CONINCK, Compt. rend., Tome XCV, p. 298 (1882); Tome XCIX, p. 1077 (1884). — 12) SHENSTONE, Chem. News, Vol. LI, p. 47 (1885). — 13) J. TAFEL, Ber. chem. Ges., Bd. XXIII, p. 2738 (1890); Bd. XXVI, p. 333; Bd. XXXIV, p. 3291 (1901); Lieb. Ann., Bd. CCLXIV, p. 37 (1891); Bd. CCLXVIII, p. 231; Bd. CCCI, p. 336; N. MOUFANG u. TAFEL, ibid., Bd. CCCIV, p. 49 (1899).

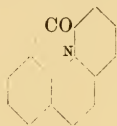
SCHOOP¹⁾ oder TAFELS Strychninsäure, eine Iminokarbonsäure der Form



muß; da das Dimethylstrychnin bedeutende Analogien mit dem Dimethylanilin zeigt, so meint TAFEL, daß eine direkte Verknüpfung der Gruppe —CO—N= mit einem Benzolring anzunehmen sei. Ferner zeigt eine



vielfach Ähnlichkeiten mit Nitrosoderivaten von Tetrahydrochinolinen; es soll endlich das durch Nitrierung des Strychnins erhaltliche Dinitrostrychol nichts anderes als Dinitrodioxychinolin sein. TAFEL nimmt an, daß im Strychnin die Gruppe —CO—N= in ringförmiger piperidonartiger Bindung mit einem Chinolinring verknüpft sei:



Auch KÖNIGS²⁾ hat auf die Analogien zwischen dem Anhydrid der Tetrahydro- α -Chinolylkarbonsäure mit dem Strychnin hingewiesen.

Das Brucin $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4$ enthält in seiner Formel um 2 (OCH_2) mehr als Strychnin, und es hat schon SHENSTONE³⁾ darauf hingewiesen, daß es ein Dimethoxyl-Strychnin sein müsse, was durch die Sicherstellung zweier OCH_3 -Gruppen im Brucin durch ZEISEL⁴⁾ später bestätigt worden ist. Die von SONNENSCHN⁵⁾ einst ausgesprochene Meinung, daß Brucin bei der Behandlung mit HNO_3 Strychnin gebe, ist durch unreine strychninhaltige Brucinpräparate verschuldet, und längst widerlegt.

Brucin und Strychnin geben eine Reihe bekannter schöner Farbreaktionen, die zur Auffindung kleiner Mengen dieser Alkaloide verwendet werden können.

Eine der empfindlichsten Strychninproben ist die (allerdings von anderen Alkaloiden und sonstigen organischen Stoffen ebenfalls erhaltliche) violette Färbung mit dem WENTZELSchen Reagens [1 Teil KMnO_4 : 200 H_2SO_4 ⁶⁾]. Vanadinschwefelsäure gibt eine rote Strychninreaktion [MANDELIN⁷⁾]; Phenolcyankali und Ferricyankali Violettfärbung [DAVY⁸⁾] Cersulfat und Schwefelsäure Blaufärbung [SONNENSCHN⁹⁾]; Salpetersäure und etwas KClO_3 beim Erwärmen Rotfärbung mit Strychnin [BLOXAM¹⁰⁾].

Brucin gibt die bekannte Rotfärbung mit konz. HNO_3 oder salpetriger Säure, auch mit anderen oxydierenden Substanzen, wie Mercur-

1) LOEBISCH u. SCHOOP, Monatshefte Chem., Bd. VII, p. 75 (1886). — 2) W. KÖNIGS, Ber. chem. Ges., Bd. XXXIII, p. 225 (1900). — 3) SHENSTONE, Ber. chem. Ges., Bd. XVII, p. 2740 (1884); Journ. chem. soc., Vol. XLIII, p. 101 (1883). — 4) ZEISEL, Monatshefte Chem., Bd. VI, p. 995 (1885). Über Brucin sodann MOUFANG u. TAFEL, Lieb. Ann., Bd. CCCIV, p. 24 (1899). — 5) SONNENSCHN, Ber. chem. Ges., Bd. VIII, p. 212 (1875). Widerlegung bei COWNLEY, Pharm. Journ. Tr., 1876, p. 841; SHENSTONE, ibid., 1877, p. 652; 1878, p. 154. — 6) Vgl. GUÉRIN, Journ. pharm. chim. (6), Tome XVII, p. 553 (1903). — 7) MANDELIN, Arch. Pharm., Bd. CCXXI, p. 606 (1883). — 8) N. DAVY, Just bot. Jahresber., 1884, Bd. I, p. 122. — 9) SONNENSCHN, Ber. chem. Ges., Bd. III, p. 631 (1870). — 10) BLOXAM, Chem. News, Vol. LV, p. 155 (1887); C. REICHARD, Chemik.-Ztg., Bd. XXVIII, p. 977 (1904).

nitrat [FLÜCKIGER¹⁾], Chromsäuregemisch [DRAGGENDORFF²⁾]; ferner Rotfärbung mit Zinnchlorür [DRYER³⁾], Selensäure und Salpetersäure [LINDT⁴⁾].

Die Physiologie der Strychnosbasen ist noch wenig erforscht. LINDT bemühte sich zuerst, die Lokalisation der Alkaloide im *Nux vomica*-Samen auffindig zu machen, doch ist seine Ansicht, daß die Zellmembranen Sitz der Alkaloide seien, wohl unzutreffend, wie denn auch die Untersuchungen von GEROCK und SKIPPARI⁵⁾ ergeben haben, daß der Endospermzellinhalt Sitz der Alkaloide sei, und ein Teil der Basen in Fett gelöst vorkomme. Die übrigen Teile der Strychnosarten sind hinsichtlich ihrer Alkaloide und deren Physiologie noch kaum untersucht worden, und LOTSY erwähnte nur in gelegentlichen Bemerkungen, daß die bei den Cinchonobasen darzuliegenden Verhältnisse auch hinsichtlich der Bildung der Strychnosbasen in den Laubblättern Geltung haben dürften.

Mit den Curarealkaloiden beschäftigten sich bereits ROULIN und BOUSSINGAULT, HUMBOLDT, dann PELLETIER und PETROZ⁶⁾, in neuerer Zeit TH. SACHS⁷⁾ doch haben erst die Arbeiten von R. BOEHM⁸⁾ die Kenntnisse von diesen Basen erheblicher gefördert. BOEHM fand in dem in Bambusröhren verpackten Handelscurare zwei Alkaloide, das Curin kristallisierbar, von der Zusammensetzung $C_{18}H_{19}NO_3$, in dem wahrscheinlich ein methoxylierter Chinolinkern anzunehmen ist, und das Tubocurarin $C_{19}H_{21}NO_4$, welches vielleicht ein Oxydationsprodukt der Methylammoniumbase des Curins darstellt. Das Alkaloid des in Flaschenkürbissen verpackten Handelscurare, welches hauptsächlich aus *Str. toxifera* Bth. gewonnen ist, nennt BOEHM Curarin; dasselbe wurde nur amorph erhalten und entspricht der Zusammensetzung $C_{19}H_{26}N_2O$. Das „Topfeurare“ des Handels endlich, als dessen Stammpflanze *Str. Castelnæa* Wedd. angesehen wird, enthält nach BOEHM drei Alkaloide, das kristallisierbare Potocurin $C_{20}H_{23}NO_3$, das Protocuridin, Kristalle von der Zusammensetzung $C_{19}H_{21}NO_3$, und das amorphe Protocurarin $C_{19}H_{15}NO_2$. Im Korkgewebe von Curarerinden fand BOEHM nur Curin und Curarin.

Von den übrigen Loganiaceenalkaloiden sind nur die Basen aus dem Wurzelstock des *Gelsemium sempervirens* etwas näher untersucht, das Gelsemin $C_{24}H_{28}N_2O_4$ und das Gelseminin $C_{22}H_{25}(OH)N_2O_2$ (?)⁹⁾. Nach SAYRE¹⁰⁾ ist der Stamm der Pflanze alkaloidfrei, das Rhizom enthält 0,2 Proz., die Wurzel 0,17 Proz. Alkaloide. Nach GÖLDNER¹¹⁾ ist im Gelsemin wahrscheinlich ein Chinolinkern anzunehmen, und auch die physiologischen Wirkungen sind strychninartige. Gar nicht näher gekannt sind die Alkaloide von *Potalia amara* Aubl. [HECKEL und HALLER¹²⁾],

1) FLÜCKIGER, Arch. Pharm., Bd. CCIII, p. 403 (1875). — 2) DRAGGENDORFF, ibid., Bd. CCXII, p. 209 (1878). — 3) DRYER, Chem. News, Vol. XLVIII, p. 157 (1884). — 4) LINDT, Zeitschr. wiss. Mikr., Bd. I, p. 237 (1884). — 5) J. E. GEROCK u. F. J. SKIPPARI, Arch. Pharm., Bd. CCXXX, p. 555 (1892). — 6) ROULIN u. BOUSSINGAULT, HUMBOLDT, Ann. chim. phys. (2), Tome XXXIX, p. 24 (1828); J. PELLETIER u. H. PETROZ, ibid., Tome XL, p. 213 (1829). — 7) TH. SACHS, Lieb. Ann., Bd. CXC, p. 254 (1877). — 8) R. BOEHM, Sitz.-Ber. Sächs. Ges. Wiss. Leipzig, Bd. XXII, p. 201 (1895); Bd. XXIV, p. 1 (1897); Arch. Pharm., Bd. CCXXXV, p. 660 (1898). — 9) Literatur: WORMLEY, Jahresber. Chem., 1870, p. 884; ROBBINS, Ber. chem. Ges., Bd. IX, p. 1182 (1876); DRAGGENDORFF, Arch. Pharm., Bd. CCXII, p. 202 (1878); SONNENSCHNEIN, Ber. chem. Ges., Bd. IX, p. 1182 (1876); GERRARD, Pharm. Journ. Tr. (3), Vol. XIII, p. 641 (1883); THOMPSON, ibid., 1887, p. 805; GOELDNER u. SPIEGEL, Apoth.-Ztg., Bd. X, p. 113 (1895); L. SPIEGEL, Ber. chem. Ges., Bd. XXVI, p. 1054 (1893); CUSHNY, ibid., p. 1725. — 10) SAYRE, Just bot. Jahresber., 1897, Bd. II, p. 47. — 11) GÖLDNER, Ber. pharm. Ges., Bd. V, p. 330 (1896). — 12) HECKEL u. HALLER, Journ. pharm. chim. (4), Tome XXIV, p. 247 (1876).

sowie die von BOORSMA¹⁾ gefundenen Alkaloide aus *Spigelia anthelmia* L., das amorphe, sehr toxische Spigeliin, und die Alkaloide verschiedener *Fagraea*-arten.

Alkaloide der Rubiaceen.

Am gründlichsten sind die Alkaloide der Gattungen *Cinchona*, *Ladenbergia* und *Remija* erforscht („Chinabasen“), wozu das wertvolle Chinin und seine ähnlich wirkenden Verwandten zählen. Schon FOURCROY und SEGUIN²⁾ verdanken wir aufschlußreiche Arbeiten über die stark alkaloidhaltigen Rinden dieser Pflanzen, denen sich 1820 die Auffindung des Cinchonin und Chinin in jenen Rinden durch PELLETIER und CAVENTOU³⁾ anreihete. In der Folge waren es vor allem die zahlreichen neben- einander vorkommenden Basen in den Rinden der genannten Rubiaceen- gattungen, welche das Interesse der Chemiker festhielten, zumal der Alkaloidgehalt dieser Teile ein selten hoher ist und in guten Handels- cincharinden mindestens 5 Proz. beträgt und bis 12 Proz. in kultivierten Cinchonarinden ansteigen kann. Das verschiedenartig zusammengesetzte Gemenge dieser Alkaloide in den einzelnen Rindensorten aufzuklären, war keine leichte Aufgabe, an deren Lösung sich viele Forscher be- teiligten, von denen in erster Linie O. HESSE, SKRAUP, ARNAUD namhaft zu machen sind. Die meisten dieser Basen kristallisieren gut. Doch machte schon SERTÜRNER⁴⁾ auf die Existenz „amorpher Chinabasen“ aufmerksam, und man fand in neuerer Zeit [DE VRIJ⁵⁾], daß diese amorphen Basen besonders in den jungen Zweigen als Begleiter der kristallisier- baren Basen auftreten, ja in den Blättern der Cinchonon ausschließlich vorzukommen scheinen. Chemisch sind diese Alkaloide fast gar nicht untersucht; um ihre physiologische Kenntnis hat sich besonders LOTSY⁶⁾ verdient gemacht.

Von den kristallisierbaren Alkaloiden älterer Ast- und Stamm- rinden kennt man über 20, die in verschiedener Gruppierung bei den einzelnen Cinchoneenarten und Rassen vorkommen. In kurzer Übersicht handelt es sich um Basen

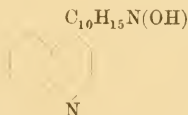
1. der Zusammensetzung $C_{19}H_{21}N_2(OH)$: Cinchonin; Cinchonidin
2. der Formel $C_{19}H_{24}N_2O$: Cinchotin, Cinchamidin, Cin-
chonamin
3. der Formel $C_{19}H_{20}N_2(OH)_2$: Cuprein
4. der Formel $C_{19}H_{24}N_2O_2$: Chinamin, Conchinamin
5. der Formel $C_{19}H_{26}N_2(OH)(OCH_3)$: Chinin, Chinidin
6. der Formel $C_{20}H_{26}N_2O_2$: Hydrochinin, Hydrochinidin
7. der Formel $C_{22}H_{26}N_2O_4$: Chairamin, Chairamidin, Con-
chairamin, Conchairamidin

1) S. Anm. 4, p. 282. — 2) FOURCROY, Ann. de chim., Tome XLVIII, p. 65 (1804); SÉGUIN, ibid., Tome XCI, p. 273 (1814). — 3) PELLETIER u. CAVENTOU, Ann. chim. phys. (2), Tome XV, p. 289, 337 (1820); Schweigg. Journ., Bd. XXXII, p. 413 (1821); Bd. XXXIII, p. 62 (1821). Vgl. auch BADOLLIER, Ann. chim. phys. (2), Tome XVII, p. 273 (1821); ROBIQUET, ibid., p. 316; CALAUD, PELLETIER, Berzelius' Jahresber., Bd. III, p. 172 (1824); BAUP, Ann. chim. phys. (2), Tome XXVII, p. 323 (1824); STOLTZE, Schweigg. Journ., Bd. XLIII, p. 457 (1825); HENRY f. u. PLISSON, Ann. chim. phys. (2), Tome XXXV, p. 165 (1827). — 4) SERTÜRNER, vgl. HENRY u. DELONDRE, Schweigg. Journ., Bd. LX, p. 242 (1830). — 5) J. E. DE VRIJ, Chem. Centr., 1896, Bd. I, p. 1076. — 6) J. P. LOTSY, Mededeel. uit s'Lands Plantentuin, Bd. XXXVI. Physiolog. Proeven genomen met *Cinchona succirubra*. I. Stuck: Waar wordt het Alkaloid gevormd? Batavia 1899.

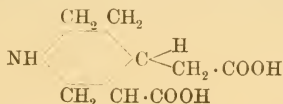
- | | |
|------------------------------------|--|
| 8. der Formel $C_{23}H_{26}N_2O_4$ | : Aricin, Cusconin, Concusconin |
| 9. andere China-Alkaloide | : Homochinin $C_{39}H_{46}N_4O_4$, Di-
conchicin $C_{40}H_{46}N_4O_8$, Java-
nin u. a. |

Einige dieser Alkaloide sind in ihrer Konstitution durch die eifrige Bearbeitung ihrer interessanten Abbauprodukte durch WEIDEL und SKRAUP, KÖNIGS, MILLER und ROHDE, sowie anderer Chemiker gänzlich oder nahezu gänzlich aufgeklärt, die Mehrzahl harrt aber noch genauer Studien.

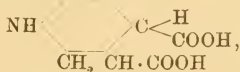
Das Cinchonin, eine der bestbekannten Basen und ein in den meisten Cinchona-, Ladenbergia-, Remijarinden verbreitetes Alkaloid, wurde schon von GERHARDT ¹⁾ 1842 als Chinolinderivat erkannt, indem dieser Forscher daraus in der Kalieinwirkung Chinolin gewann, was späterhin mehrmals bestätigt wurde. KÖNIGS ²⁾ fand, daß es bei der Chromsäureoxydation γ -Chinolinkarbonsäure (Cinchoninsäure) liefert. Danach hatte man anzunehmen, daß das Cinchonin aus einem Chinolinring mit γ -ständiger Seitenkette bestehe; in letzterer ergab sich das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe:



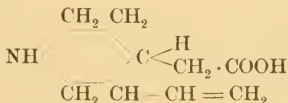
Diese Seitenkette, „die zweite Hälfte des Cinchonins“, wurde besonders durch SKRAUP's³⁾ Studien über die daraus ableitbare Cincholoiponsäure



und Loiponsäure



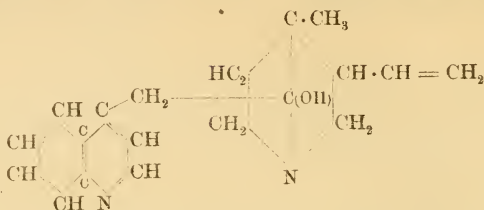
sowie durch die Darstellung des Merochins



durch KÖNIGS⁴⁾ verständlicher. Es haben die neueren Arbeiten von von MILLER und ROHDE⁵⁾ schließlich zu der auch von SKRAUP⁶⁾ gestützten

1) GERHARDT, Lieb. Ann., Bd. XLIV, p. 279 (1842). Später: BUTLEROW u. WISCHENGRADSKY, Ber. chem. Ges., Bd. XI, p. 1253 (1878); OECHSNER DE CONINCK, Compt. rend., Tome XCIV, p. 87 (1882). — **2)** KÖNIGS, Ber. chem. Ges., Bd. XII, p. 97 (1879). — **3)** ZD. SKRAUP, Monatshefte f. Chem., Bd. VII, p. 517; Bd. IX, p. 783; Bd. X, p. 39, 220; Bd. XVI, p. 159; Bd. XVII, p. 365 (1896); Ber. chem. Ges., Bd. XXVIII, p. 12. — **4)** KÖNIGS, Ber. chem. Ges., Bd. XXVII, p. 900, 1501; Bd. XXVIII, p. 1986, 3143, 3148; Bd. XXX, p. 1326, 1332; Bd. XXXI, p. 2358. — **5)** W. v. MILLER u. ROHDE, Ber. chem. Ges., Bd. XXVII, p. 1187, 1279; Bd. XXVIII, p. 1056 (1895); Bd. XXXIII, p. 3214 (1900). — **6)** SKRAUP, Monatsh. f. Chem., Bd. XXI, p. 879 (1901); Bd. XXIV, p. 291 (1903).

Auffassung geführt, daß dem Cinchonin folgendes Strukturbild zuzuschreiben sei:

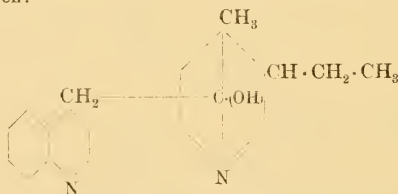


so daß also die „zweite Hälfte“ des Cinchonin aus einem Piperidinring mit ungesättigter Seitenkette besteht. Doch ist die von MILLER und ROHDE gegebene Form noch nicht allgemein ohne Abänderung angenommen¹⁾.

Vom Cinchonin ableitbar sind zwei wichtige andere Chinabasen: das p-Oxycinchonin oder Cuprein, und ein Methoxycinchonin: das Chinin. Aus Cinchonin ließen sich sehr zahlreiche künstliche Isomere erhalten.

Das in allen Chinarinden als Begleiter des Chinins vorkommende Cinchonidin, welches WINCKLER, sowie PASTEUR²⁾ zuerst näher kennen lehrten, ist wahrscheinlich ein Stereoisomeres zum Cinchonin; man kann es durch Kochen mit Alkali und Amylalkohol in Cinchonin überführen³⁾.

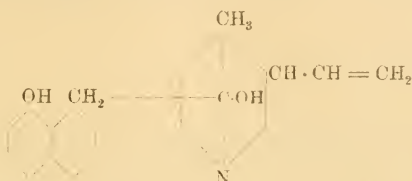
Cinchotin ist ein durch seine größere Widerstandsfähigkeit gegen KMnO_4 vom Cinchonin abtrennbares Alkaloid, welches nativ in der Rinde von Cinchon und von Remija Purdieana Wedd. gefunden wird⁴⁾. Man darf es als eine dem Cinchonin entsprechende gesättigte Base, welche in der Seitenkette keine Doppelbindung, sondern statt der Vinylgruppe Äthyl aufweist, ansehen:



Die Isomeren dieser Base, das Cinchamidin oder Hydrocinchonidin [HESSE⁵⁾], sowie das von ARNAUD⁶⁾ aus der Rinde von Ladenbergia pedunculata K. Schum. dargestellte, durch sein schwerlösliches Nitrat ausgezeichnete Cinchonamin sind hinsichtlich ihrer Beziehungen zu den übrigen Chinaalkaloiden noch nicht erforscht.

1) Vgl. PICTET u. WOLFFENSTEIN, Die Alkaloide, p. 316. — 2) WINCKLER, Rep. d. Pharm., Bd. LXXXV, p. 392 (1848); L. PASTEUR, Pogg. Ann., Bd. XC, p. 498 (1853). — 3) KÖNIGS u. HUSMANN, Ber. chem. Ges., Bd. XXIX, p. 2185 (1896). — 4) Über Cinchotin: CAVENTOU u. WILLM, Lieb. Ann., Suppl.-Bd. VII, p. 247 (1870); HESSE, Lieb. Ann., Bd. CCC, p. 42; SKRAUP, Ber. chem. Ges., Bd. XI, p. 1516 (1878); C. FORST u. CHR. BÖHRINGER, Ber. chem. Ges., Bd. XIV, p. 436, 1266 (1881); Bd. XV, p. 519 (1882). — 5) HESSE, Ber. chem. Ges., Bd. XIV, p. 1683 (1881); Lieb. Ann., Bd. CCXIV, p. 1. — 6) ARNAUD, Compt. rend., Tome XCH, p. 593 (1881); Tome XCVIII, p. 1488 (1884); Tome XCVII, p. 174 (1883); ELLRAM, Chem. Centr., 1896, Bd. II, p. 182.

Das Cuprein stellt ein Hydroxyderivat des Cinchonins dar. Wie PAUL und COWNLEY¹⁾ nachwiesen, kommt es als Chininverbindung in der Rinde von *Ladenbergia pedunculata* vor. HESSE²⁾ hatte diese Verbindung früher als „Homocinchonin“ beschrieben. GRIMAU³⁾ und dessen Mitarbeiter haben gezeigt, daß ein OH Phenolcharakter hat und augenscheinlich im Chinolinring in p-Stellung vorhanden ist; es wäre Cuprein mithin p-Oxycinchonin:



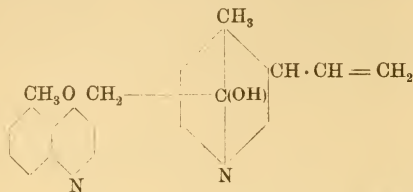
Durch GRIMAU³⁾ Arbeiten wurde auch gezeigt, daß das Chinin ein Methoxyderivat des Cupreins ist. Cuprein gibt wie Chinin die smaragdgrüne Färbung mit Chlor und Ammoniak („Thalleiochinprobe“), seine Salzlösungen zeigen jedoch keine Fluoreszenz.

Die beiden um 2 H mehr als Cuprein enthaltenden isomeren Basen Chinamin und Conchinamin sind in ihrer Konstitution noch nicht aufgeklärt. Sie scheinen in Cinchonarinden verbreitet zu sein [OUDEMANS, HESSE⁴⁾]; vielleicht sind sie hydrierte Cupreinderivate.

Das wichtige Chinin bildet sehr häufig das Hauptalkaloid der älteren Cinchonarinden, auch bei *Ladenbergia pedunculata* („China cuprea“), und ist durch eine Reihe sehr merkwürdiger chemischer und physiologischer Eigenschaften ausgezeichnet. Seine Salzlösungen fluoreszieren sehr stark blau [man kann mittelst Magnesiumlicht die Fluoreszenz noch bei größter Verdünnung und trotz störender Färbungen wahrnehmen⁵⁾]; sein Jodsulfat ist der durch sein äußerst starkes Polarisationsvermögen bekannte „Herapathit“; mit Ammoniak und Chlor (besser noch Brom) treten noch in größter Verdünnung schöne Farbenreaktionen auf: „Thalleiochinprobe“, welche in vielen Modifikationen beschrieben worden ist⁶⁾. Chinin ist intensiv bitter schmeckend, ein äußerst starkes Plasmagift, und durch seine lähmende Wirkung auf das „Wärmzentrum“ des Säugetiergehirns ausgezeichnet. Seine wichtigsten Anwendungen sind die als Antipyretikum und die als Prophylaktikum gegen die Malariainfektion. Chinin ist eine zweisäurige und bitertiäre Base, welche eine OH- und eine OCH₃-Gruppe besitzt; es spaltet, mit Salzsäure auf 140° erhitzt, Chlormethyl ab und liefert das mit Cuprein isomere Apochinin, welches auch aus Cuprein erhalten werden kann.

1) PAUL u. COWNLEY, Pharm. Journ. Tr. (3), Vol. XV, p. 221, 401 (1881); HOWARD u. HODGKIN, Journ. chem. soc., Vol. XLI, p. 66 (1882). — 2) HESSE, Ber. chem. Ges., Bd. XV, p. 854 (1882); Lieb. Ann., Bd. CCXXV, p. 95 (1884); Bd. CCXXVI, p. 240 (1884); Bd. CCXXX, p. 55 (1885). — 3) GRIMAU u. ARNAUD, Compt. rend. Tome CXII, p. 766, 1364; Tome CXIV, p. 548, 672 (1891); GRIMAU, LABORDE u. BOURRU, ibid., Tome CXVIII, p. 1303 (1894). — 4) OUDEMANS, Lieb. Ann., Bd. CXC VII, p. 48 (1879); HESSE, ibid., Bd. CXCIX, p. 133 (1879); Bd. CCVII, p. 288 (1881); OUDEMANS, ibid., Bd. CCIX, p. 38 (1881); HESSE, ibid., p. 62; Ber. chem. Ges., Bd. V, p. 265 (1872). — 5) Vgl. G. DENIGÈS, Journ. pharm. chim. (6), Tome XVII, p. 505 (1903). — 6) Literatur: G. VULPIUS, Pharm. Centralhalle, 1886, p. 280; HYDE, Chem. Centr., 1897, Bd. I, p. 1074; POLLACCI, Pharm. Post, Bd. XXXI, p. 509 (1895).

Die Methoxylgruppe ist, wie die Forschungen über die Chininstruktur ergeben haben¹⁾, im Chinolinring in Parastellung anzunehmen. Die Chininkonstitutionsformel wird demgemäß geschrieben als:



unter Zugrundelegung des Cinchoninschemas von v. MILLER und ROHDE, welches aber nicht als das einzige mögliche angesehen werden kann.

Chininsulfat mit dem gleichen Volumen Chlorwasser und Ferrocyankaliumlösung (welche heiß gesättigt hergestellt ist, und nach dem Abkühlen mit konzentriertem Ammonkarbonat bis zur deutlich alkalischen Reaktion versetzt wurde) läßt eine Rotfärbung erkennen, welche sodann in Grün umschlägt [VOGEL²⁾]. Mit H_2O_2 und $CuSO_4$ gekocht, gibt Chinin, ähnlich wie Aloin, eine Rotfärbung, die in Blau übergeht [HIRSCHSOHN³⁾]. Das natürlich vorkommende Chinidin ist ein Stereoisomeres zum Chinin⁴⁾.

Wahre Hydroderivate des Chinins scheinen das Hydrochinin und Hydrochinidin zu sein, Alkaloide, welche von HESSE und FORST und BÖHRINGER⁵⁾ näher beschrieben worden sind.

Die übrigen Alkaloide der Chiningruppe sind wenig bekannt. Relativ weit verbreitet ist hiervon das Dicinchonin $C_{33}H_{44}N_4O_2$ (?), welches HESSE⁶⁾ besonders bei Cinch. „rosulenta“ und dünnen Zweigen von *succirubra* fand. Das in manchen Chinارين gefundenen Paricin [HESSE⁷⁾] gab es von „cortex chinae pallida“ an, hat die Zusammensetzung $C_{16}H_{18}N_2O$ und ist mit konzentrierter Salpetersäure fällbar. Das Javanin $C_{23}H_{26}N_2O_4$ erhielt HESSE⁸⁾ aus javanischer Calisayarinde. In der „Cuscorinde“ von Cinch. *Pelletierana* ist ein eigentümliches Alkaloidgemenge gefunden worden. PELLETIER⁹⁾ konstatierte darin bereits das Aricin $C_{23}H_{26}N_2O_4$. HESSE¹⁰⁾ fand außerdem darin ein isomeres Alkaloid, das Cusconin, sodann das Cusconidin, Cuscamin und Cuscaminidin. Eine weitere Reihe anderer Chinabasen ergab in den

1) Vgl. die für Cinchonin unter Anm. 5 u. 6, p. 323 angeführte Literatur. GERHARDT, Journ. prakt. Chem., Bd. XXVIII, p. 65 (1843) gewann Chinolin bei der Destillation von Chinin mit Alkali. — 2) VOGEL, Ber. chem. Ges., Bd. XVI, p. 1888 (1883). — 3) F. HIRSCHSOHN, Chem. Centr., 1902, Bd. II, p. 540. — 4) HENRY u. DELONDRE, Journ. pharm. (2), Vol. XIX, p. 623; Vol. XX, p. 157 (1833); PASTEUR, Compt. rend., Tome XXXII, p. 110; Tome XXXVI, p. 26; Tome XXXVII, p. 110 (1853); HESSE, Lieb. Ann., Bd. CXLVI, p. 357; Bd. CLXVI, p. 232; Bd. CCV, p. 318; Bd. CCXLIII, p. 131; Ber. chem. Ges., Bd. X, p. 2149 (1877); Lieb. Ann., Bd. CXCH, p. 189 (1878); FORST und BÖHRINGER, Ber., Bd. XIV, p. 1954 (1881). — 5) HESSE, Lieb. Ann., Bd. CCXLI, p. 255; Ber. chem. Ges., Bd. XV, p. 856; Bd. XXVIII, p. 1298; FORST u. BÖHRINGER, *ibid.*, Bd. XIV, p. 1955 (1881); Bd. XV, p. 519, 1656. — 6) HESSE, Lieb. Ann., Bd. CCXVII, p. 153 (1885). — 7) HESSE, Ber. chem. Ges., Bd. III, p. 232 (1870); Bd. X, p. 2160 (1877) (von WINCKLER 1845 entdeckt). — 8) HESSE, Ber. chem. Ges., Bd. X, p. 2162 (1877). — 9) PELLETIER, Schweigg. Journ., Bd. LXVII, p. 80 (1833); MOISSAN u. LANDRY, Compt. rend., Tome CX, p. 469 (1890). — 10) HESSE, Lieb. Ann., Bd. CC, p. 302 (1880); Ber. chem. Ges., Bd. IX, p. 742 (1876); Lieb. Ann., Bd. CLXXXV, p. 296 (1877).

Untersuchungen HESSE¹⁾ die Rinde von *Remija Purdieana* Wedd., die außer Cinchonin und Cinchonamin noch das Concusconin, Chairamin, Conchairamin, Chairamidin und Conchairamidin aufwies; von der Zusammensetzung $C_{22}H_{26}N_2O_4$. Eine Reihe weiterer Alkaloide sind noch der Bestätigung bedürftig, so das von DRYGIN²⁾ angegebene Cinchonichin und Chinichin, das von WHIFFEN³⁾ für *China cuprea* beschriebene Ultrachinin, das „Cinchonovatin“ von MANZINI⁴⁾, das angeblich flüssige Cincholin von HESSE⁵⁾ u. a.

Über die quantitativen Methoden zur Ermittlung des Gesamtalkaloidgehaltes der Chinarinden sowohl als zur Bestimmung des Chinin-gehaltes derselben existiert eine außerordentlich umfangreiche Literatur, die aber hier nicht ausführlich berücksichtigt werden kann. Gute Methoden zur Bestimmung der Gesamtalkaloide gibt es, wie die kritischen Zusammenstellungen von SWAYNG, SHIMOYAMA, HILLE⁶⁾ zeigen, in Menge, wenn auch nicht alle genauen Methoden frei von Umständlichkeit genannt werden können. Eine Reihe von Verfahren bedient sich des Auskochens des vorher mit Kalkmilch innig gemischten Rindenpulvers mit 90-proz. Alkohol [H. MEYER, FLÜCKIGER, SCHACHT⁷⁾]; das viel angewendete Verfahren von PROLIUS⁸⁾ besteht darin, daß man 5 Teile Rindenpulver mit einem Gemenge von 88 Teilen Äther, 4 Teilen NH_3 , 8 Teilen Alkohol erschöpft. DE VRIJ⁹⁾, welcher ursprünglich die Rinde mit Salzsäure extrahierte, modifizierte das Ammoniakverfahren dahin, daß 40 g Rindenpulver mit 200 g der obigen Ammoniak-Ätheralkoholmischung in einer verschlossenen Flasche 2 Stunden geschüttelt wird, worauf man einen aliquoten Teil entnimmt, den Ätheralkohol abdestilliert, den Rückstand mit Natronlauge alkalisch macht und mit Chloroform ausschüttelt; der in Chloroform übergehende Teil wird als Gesamtalkaloidgehalt der Rinde gewichtsanalytisch bestimmt. LENZ¹⁰⁾ schlug vor, das Rindenpulver mit Chloralhydrat zu extrahieren, woran er die Ausschüttelung mit Chloroform und Äther anschließt; man soll so sehr reine Alkaloidpräparate erhalten.

Die speziell für die Chininbestimmung ausgearbeiteten Methoden hat in neuester Zeit HILLE übersichtlich zusammengestellt; genaue Methoden sind die Herapathitmethode von DE VRIJ¹¹⁾, das Oxalatverfahren von SHIMOYAMA und die SCHMIDTSche¹²⁾ Tartratmethode; unter gewissen Bedingungen kann man auch polarimetrische Chininbestimmungen genau anstellen. Chinin und Cinchonin führende Rinden entwickeln beim Erhitzen im trockenen Reagierglase rotviolette Dämpfe [Reaktion von GRAHE¹³⁾]. BEHRENS¹⁴⁾ hat gezeigt, daß man mikrochemische Methoden mit Vorteil bei der Analyse des Chininbasengemisches be-

1) HESSE, Lieb. Ann., Bd. CCXXV, p. 211 (1884). — 2) DRYGIN, Chem. Centr., 1878, p. 622; Just bot. Jahresber., 1880, Bd. I, p. 364. — 3) W. G. WHIFFEN, Ber. chem. Ges., Bd. XV, p. 379 (1882). — 4) J. MANZINI, Ann. chim. phys. (3), Tome VI, p. 127 (1842). — 5) HESSE, Ber. chem. Ges., Bd. XV, p. 854 (1882). — 6) M. A. SWAYNG, Dissert. Erlangen, 1885; SHIMOYAMA, Arch. Pharm., Bd. CCXXII, p. 695; Bd. CCXXIII, p. 81 (1885); W. HILLE, ibid., Bd. CCXLI, p. 54 (1903). — 7) H. MEYER, Arch. Pharm., Bd. CCXX, p. 721 (1882); FLÜCKIGER, Zeitschr. analyt. Ch., Bd. XXI, p. 467; SCHACHT, ibid., p. 468 (1882). — 8) PROLIUS, Arch. Pharm., 1881, J. BIEL, Just bot. Jahresber., 1883, Bd. I, p. 85. — 9) DE VRIJ, Nieuw. Tijdschr. Pharm., 1880, p. 17; Chem. Centr., 1882, p. 522. — 10) W. LENZ, Zeitschr. analyt. Chem., Bd. XXXVIII, p. 141 (1899). — 11) DE VRIJ, Amer. journ. Pharm. (4), Vol. VI, p. 126 (1876); Arch. Pharm., Bd. CCXIV, p. 181 (1879). — 12) J. H. SCHMIDT, Chem. Centr., 1892, Bd. II, p. 946. — 13) GRAHE, Jahresber. Chem., 1858, p. 631. — 14) BEHRENS, Rec. trav. chim. P.-B., Tome XIII, p. 1 (1894); Chem. Centr., 1894, Bd. II, p. 106. Vgl. auch GODDEFROY, Arch. Pharm., Bd. CCXI, p. 515 (1877).

nutzen kann. Über maßanalytische Bestimmungsmethoden haben EKROOS, sowie MESSNER¹⁾ Mitteilungen gemacht. In chemischer Hinsicht sei noch auf die interessanten thermochemischen Untersuchungen von BERTHELOT und GAUDECHON²⁾ über die Chininbasen hingewiesen.

In mehreren eingehenden analytischen Untersuchungen von HOWARD, PAUL, MOENS, JOBST und anderen Chinologen wird bezüglich der Alkaloidverteilung in der Rinde der Äste, des Stammes und der Wurzel verschiedener Cinchoneen ein anschauliches Bild entworfen. In den verschiedenen Teilen von *Cinch. succirubra* von Darjeeling fand HOWARD³⁾ folgende Zahlen für den Alkaloidgehalt in Prozenten der Trockensubstanz resp. der Gesamtbasen.

	Gesamtbasen	Chinin	Chinidin	Cinchonidin	Cinchonin	Amorph
Äste	3,3	23,5	0,6	25,3	19,4	31,2
Stamm	5,5	20,2	0,6	23,6	32,8	22,8
Wurzel	7,6	11,5	2,9	19,9	47,3	18,4
Wurzelfasern	2,0	13,0	11,4	11,7	46,7	17,2

Für verschiedene auf Jamaika kultivierte Cinchonaarten teilte PAUL⁴⁾ folgende analytische Ergebnisse mit (alle Zahlen beziehen sich auf Prozente der Trockensubstanz der Rinde).

		Chinin	Chinidin	Cinchonidin	Cinchonin	Amorph	Gesamtbasen
<i>C. officinalis</i>	Stammrinde	3,74	0,04	1,77	0,23	0,3	6,08
	Zweigrinde	1,08	Spur	0,37	0,60	0,2	2,25
	Wurzelrinde	2,90	1,01	0,67	4,60	0,58	9,76
<i>S. succirubra</i>	Stammrinde	2,04	0,13	2,58	2,45	0,5	7,70
	Zweigrinde	0,78	—	0,47	0,23	0,29	1,77
	Wurzelrinde	1,76	0,34	1,39	4,40	0,9	8,79
<i>C. Calisaya</i>	Stammrinde	0,34	0,23	0,82	0,82	1,80	4,01
	Zweigrinde	—	—	—	—	—	1,30
	Wurzelrinde	Spur	4,07	0,45	1,80	0,65	6,97
<i>C. micrantha</i>	Stammrinde	1,13	0,3	0,67	3,24	0,68	6,02
	Zweigrinde	0,43	—	0,28	0,60	0,50	1,81

Es soll im allgemeinen bestätigt sein, daß der Gehalt an Gesamtalkaloiden in der Wurzelrinde am größten ist, und der relativ bedeutendste Chiningehalt in der Stammrinde gefunden wird. Die spezifischen und Standortunterschiede bedingen, wie die vorhandenen Untersuchungen lehren, oft sehr erhebliche Differenzen in der Menge und in der Zusammensetzung des vorhandenen Alkaloidgemisches. Ohne auf die große Zahl der vorhandenen Analysen von Handelschinarinden⁵⁾ näher einzugehen, seien nur Analysenergebnisse von javanischen Rinden von JOBST⁶⁾ bezüglich Gehalt an Gesamtalkaloiden, Chinin und Cinchonidin namhaft gemacht:

	In Prozenten der Trockensubstanz					
	<i>Cinchona</i>	<i>Calisaya</i>	<i>Calisaya</i>	<i>Calisaya</i>	<i>Calisaya</i>	<i>Calisaya</i>
Gesamtbasen	3,89	5,75	7,24	3,62	2,46	1,19
Chinin	0,78	2,35	5,57	2,21	1,06	0,47
Cinchonidin	0,03	1,56	Spur	0,78	0,66	0,34
						3,10
						0,10

1) EKROOS, Arch. Pharm., Bd. CCXXXVI, Heft 5 (1898); J. MESSNER, Zeitschr. angew. Chem., Bd. XVI, p. 444 (1903). — 2) BERTHELOT u. GAUDECHON, Compt. rend., Tome CXXXVI, p. 128, 181 (1903). — 3) D. HOWARD, Pharm. Journ. Tr. (3), Vol. VIII, p. 1 (1877). — 4) B. H. PAUL, Pharm. Journ. (3), Bd. XIII, p. 897 (1883). — 5) Vgl. hierzu z. B. HUSEMANN u. HILGER, Pflanzenstoffe, 2. Aufl., p. 1409; STÖDER, Arch. Pharm., Bd. CCXIII, p. 243 (1878); FLÜCKIGER, Die Chinarinden (1883); HOWARD, Pharm. Journ. (3), Bd. IX, p. 140 (1878). — 6) J. JOBST, Ber. chem. Ges., Bd. VI, p. 1129 (1873).

Nach GARKOM¹⁾ steigt in javanischen Rinden der Alkaloidgehalt bei *Succirubra* bis auf 9—16,3 Proz., in anderen Rinden auf 10—12 Proz., bei *Ledgeriana* bis 11,9 Proz.

Die Einwirkung der Bastardierung auf die Alkaloidproduktion prüfte für einige Fälle HOOPER²⁾. *Remija bicolorata* enthält nach HODGKIN³⁾ 0,255 Proz. Chinin, 0,05 Proz. Chinidin, 0,06 Proz. Cinchonidin und Cinchonin und 0,39 Proz. amorphe Alkaloide.

Bekannt ist der Alkaloidreichtum der nach Abtragung der Rinde aus dem erhalten gebliebenen Cambium neu entstehenden Schichten (renewed bark), doch findet nach VAN LEERSUM⁴⁾ nicht bei allen Cinchonon Vermehrung des Alkaloidgehaltes in der neugebildeten Rinde statt. Auch ist die Jahreszeit nach mehrfachen Mitteilungen von Einfluß auf den Alkaloidgehalt der Rinde; HOOPER⁵⁾ fand die Rinde von *C. officialis* im März am alkaloidreichsten; DE VRIJ gibt an, daß *C. succirubra* während der Regenzeit und am Schlusse derselben am meisten Alkaloide führe. Alle Alkaloide liegen nach DE VRIJ⁶⁾ als chinagerbsaure Salze vor. Der Sitz der Alkaloide ist nicht so das Parenchym der Phloemschicht, sondern noch mehr die äußeren Parenchymlagen der Rinde (DE VRIJ), was auch FLÜCKIGER und TSCHIRCH⁷⁾ bestätigten; in den trockenen Rinden, woselbst der Zellinhalt zum Teil durch Adsorption von den Membranen festgehalten wurde, erhält man auch in den Membranen die Alkaloidreaktionen. Die Siebröhren sind nach LOTSY⁸⁾ alkaloidfrei, ebenso nach CHARPENTIER⁹⁾ die Milchsafthälter der Rinde. LOTSY gibt an, daß die grünen Rindenparenchymzellen festes amorphes Alkaloid als Inhalt der Zellen führen, während in den jungen Geweben des Vegetationspunktes gelöste Alkaloide vorkommen; übrigens sind nach LOTSY die allerjüngsten Gewebe der Sproßscheitel, sowie das Cambium selbst alkaloidfrei; dasselbe gilt von den jungen Wurzeln. MOENS¹⁰⁾ fand, daß die Stammrinde in verschiedenen Höhen des Baumes nicht gleichviel Alkaloide führt. Einem 6 m hoher *Succirubra*stamm wurde ein ebenso langer Rindenstreifen entnommen und der letztere in sechs gleichlange Stücke zerlegt; von unten nach oben folgend, enthielten diese Teilstücke an Alkaloiden: 7,23, 7,55, 7,01, 6,38, 5,89, 4,49 Proz., so daß der Alkaloidgehalt nach der Wurzel zu allmählich zunimmt. Auch VAN LEERSUM berichtete über ähnliche Erfahrungen.

Im Holz der Chinabäume findet sich ebenfalls, allerdings viel weniger, Alkaloid. Nach HOWARDS Zitat fand BROUGHTON sogar in älterem Kernholze 0,1 Proz. Chinin. HOWARD¹¹⁾ selbst fand im Wurzelholze von *Succirubra* 0,41 Proz. Chinin und Cinchonidin, im Stammholze 0,13 Proz. und 0,257 Proz. Gesamtalkaloide; ähnliche Zahlen gab DE VRIJ.

1) GARKOM (1874). — 2) HOOPER, Pharm. Journ. Bd. XIX, p. 296 (1889). — 3) HODGKIN, Pharm. Journ., 1884, p. 217. — 4) P. VAN LEERSUM, Just bot. Jahresber., 1897, Bd. II, p. 56. — 5) HOOPER, Pharm. Journ. (3), Bd. XVIII, p. 288 (1885). — 6) DE VRIJ, Journ. pharm. chim. (4), Tome XXVIII, p. 324 (1878). — 7) TSCHIRCH, Bot. Centr., Bd. XXXII, p. 94 (1887); Tagebl. Naturforschervers. Wiesbaden, p. 94 (1887); FLÜCKIGER, Just Jahresber., 1876, Bd. II, p. 82. Ferner auch MÜLLER, Jahrb. wissensch. Bot., 1869, p. 33; CARLES, Journ. pharm. chim., Tome XVI, p. 22 (1873). — 8) LOTSY, Just bot. Jahresber., 1899, Bd. II, p. 45; Bot. Centr., Bd. LXXXV, p. 113 (1901). — 9) J. B. CHARPENTIER, Botan. Centr., Bd. LXXXVII, p. 389 (1901). Unzutreffende ältere Angaben über die Lokalisation der Chinabasen bei WEDDELL, Histoire natur. des Quinquinas (1849) p. 25; WIGAND, Bot. Ztg., 1862, p. 137. — 10) MOENS, De Kinacultuur in Azië, Batavia 1882. — 11) HOWARD, The Quinology of the East India plantations (1869), p. 12.

Auskristallisiert in den Zellen, wie früher mehrfach angegeben worden ist, finden sich die Chinaalkaloide nirgends.

Nach MOENS sind Blüten, Früchte und Samen der Cinchonon alkaloidfrei. BROUGHTON gibt von den Früchten Spuren von Alkaloiden an, LOTSY auch von den Blütenorganen (Pollen).

Sehr spärlich sind in den Kotyledonen der Keimlinge Alkaloide enthalten.

Die Laubblätter aber führen nach den übereinstimmenden Berichten von HAPPEBERGER, HOWARD, MOENS, DE VRIJ, LOTSY relativ viel Alkaloide, doch konnte keiner der Untersucher kristallinische Präparate der Blattalkaloide darstellen, so daß die Zusammensetzung des Basengemisches in den Blattzellen wohl eine ganz andere sein muß, als im Rindenparenchym. Insbesondere hat DE VRIJ¹⁾ darauf aufmerksam gemacht, daß das „Chinoidin“ SERTÜRNERS, wie dieser Forscher die amorphen Basen nannte, in jungen Pflanzen und Blättern dominiert. Das mittlere Molekulargewicht dieser Alkaloide beträgt nach DE VRIJ 238. Die Alkaloidmenge wird zu 0,62—1,31 Proz. angegeben (VRIJ, HOWARD).

Die Lokalisation der Blattalkaloide wurde auf mikrochemischem Wege durch LOTSY²⁾ eingehend untersucht. Von den zahlreichen anwendbaren Alkaloidreagentien war Jodjodkaliumlösung eines der bequemsten Mittel, um die Alkaloide in den Blattzellen festzustellen. Während in der Epidermis keine Alkaloide vorkommen, ist die chlorophyllfreie Hypodermis sehr reich an Chinabasen. In unentwickelten Blättern ist das Mesophyll alkaloidfrei; erwachsene Blätter führen in Pallisadenwie Schwammparenchym Alkaloide. Auch die am Stammgrunde sich im Dunklen entwickelnden Wassertriebe haben alkaloidhaltige Blätter. Die Jahreszeit hat Einfluß auf den Alkaloidreichtum, indem während der trockenen Periode (Ostmonsun) oft Alkaloide nicht nachzuweisen sind. Das zentrale Gewebe der Knospenschuppen enthält ebenfalls Alkaloide.

DE VRIJ äußerte 1896 zuerst die Vermutung, daß die Bildungsstätte der Chinaalkaloide in den Laubblättern zu suchen sei, wo eine oder mehrere amorphe Basen entstanden, welche unter weiteren Veränderungen im Stoffwechsel als Material für die Ablagerungen kristallisierbarer Alkaloide in der Rinde dienten. LOTSY³⁾ suchte diese Hypothese 1898 durch eingehende Experimentaluntersuchungen zu stützen, die allerdings leider noch der nötigen quantitativ-analytischen Grundlagen entbehren. LOTSY teilte die zu untersuchenden Blätter in zwei Längshälften, wovon die eine das Kontrollmaterial vor dem Versuche lieferte. Die Blätter wurden in sehr kleine Stückchen geschnitten, mit salzsaurem Alkohol extrahiert, das Extrakt hiervon eingedunstet, mit Wasser aufgenommen, filtriert, sodann mit Kalilauge alkalisch gemacht, mit Chloroform ausgeschüttelt und das Chloroform eingedunstet; der Rückstand wurde in salzsäurehaltigem Wasser aufgelöst und die Intensität der in solchen Proben mit KOH entstehenden Niederschläge nur schätzungsweise verglichen. Dabei ist natürlich zu berücksichtigen Alter und Trockensubstanzmenge der Blätter, indem bei gleichem Ausfalle der obigen Probe ein 3 g wiegendes ausgewachsenes Blatt weniger prozentischen Alkaloidgehalt besitzt, als ein junges 0,25 g wiegendes Blatt. LOTSY

1) DE VRIJ, Chem. Cent., 1892, Bd. II, p. 527. — 2) LOTSY, De Localisatie van het Alkaloid in Cinchona Calisaya, Ledgeriana en in C. succirubra. Mededeel. van de Laboratoria des Gouvernements Kina onderneming No. 1, Batavia 1898 (Atlas von 20 Tafeln). — 3) LOTSY, Mededeeling uit s'Lands Plantentuin, Vol. XXXVI. Physiolog. Proeven genomen met Cinchona succirubra. I. Stuk: Waar wordt het Alkaloid gevormd? Batavia 1899. Vgl. auch E. SCHAEER, Ber. pharm. Ges., 1900, p. 124.

berechnet, daß bei einem ausgewachsenen *Succirubra*baum, damit das schließlich in der Rinde vorhandene Alkaloidquantum von etwa 700 g zur Ablagerung kommt, täglich aus den Blättern etwa 0,210 g Alkaloide geliefert werden müssen. In Wirklichkeit führt die Gesamtmasse des Laubes eines Chinabaumes bedeutend mehr Alkaloide, und es könnten nach LORSY bei einem Baume mit 10000 Blättern mit einem Alkaloidgehalt von 0,1 Proz. jährlich fast 2000 g in den Stamm einwandern. Im Stamme finden wir also wohl nicht das gesamte formierte Alkaloid wieder.

Daß das Alkaloid der Blätter während 12 Nachtstunden gänzlich verschwinden kann, wurde zwar durch einige Versuche LORSYS gezeigt, doch findet die Entleerung nicht in allen Fällen und nicht regelmäßig statt. Da überdies nicht täglich die theoretische Quantität Alkaloide in den Blättern gebildet wird, gelangt das Alkaloid nicht stets in gleichem Strome in den Stamm. Umsetzungen der Alkaloide in den Blättern sind ebenfalls denkbar. Daß aber die Verminderung des Alkaloidgehaltes der Blätter während der Nacht auf einer Abfuhr dieser Stoffe in den Stamm und nicht auf einem Verbrauche derselben im Blatte selbst beruht, konnte LORSY durch Versuche mit abgeschnittenen Blättern zeigen.

Wenn abgeschnittene Cinchonablätter im Dunklen auf Wasser oder Zuckerlösung schwammen, so wurde auch nach Monatsfrist kein Verschwinden der Alkaloide erreicht; auch im Lichte nahmen solche Versuche keinen anderen Verlauf: es können sich also nur Blätter im Zusammenhange mit dem Stamm entleeren. Dagegen können alkaloidfreie Blätter auch im abgetrennten Zustande im Lichte auf Wasser schwimmend, oder auf sehr verdünnter Salmiaklösung, binnen wenigen Tagen Alkaloide neu bilden.

Dies sind die wesentlichen Stützen für die Ansicht, daß die Bildungsherde der Cinchonabasen in den Laubblättern zu suchen sind und die Rindenalkaloide nur Umsetzungsprodukte der in irgend einer Form aus den Blättern herabgelangten Basen seien. Eine Stütze findet diese Ansicht auch darin, daß die Blattstiele reich an Alkaloiden zu sein pflegen, daß ferner der primäre Phloemteil der Zweige sehr reich an Basen ist, während das primäre Phloem der Wurzeln alkaloidarm, die Rindenteile der Wurzeln aber an Alkaloiden sehr reich sind.

Man könnte vermuten, daß die in einigen demselben Tribus angehörigen *Rubiaceae* vorgefundenen wenig bekannten Alkaloide mit den Cinchoninbasen verwandt sind, doch wird für das Hymenodictyonin aus der Rinde des indischen *Hymenodictyon excelsum* (Roxb.) Wall. von NAYLOR¹⁾ angegeben, daß es ein sauerstofffreies Alkaloid der Zusammensetzung $C_{23}H_{40}N$ sei, und auch für das Crossopterin von HESSE²⁾ aus der Rinde von *Crossopteryx Kotschyana* Fenzl haben sich Beziehungen zu den Chinabasen nicht ergeben. Nach GILG und SCHUMANN³⁾ stammt sodann die alkaloidhaltige „Yohimbe“-Rinde des Handels von einer *Rubiaceae* aus der Verwandtschaft der Cinchonon (*Corynanthe Yohimbe* K. Schum.). Auch die *Corynanthe*blätter sind nach THOMS⁴⁾ alkaloidführend. Die Alkaloide der Rinde, von denen nach SIEDLER⁵⁾

1) W. NAYLOR, Pharm. Journ. (3), Vol. XIV, p. 311 (1883); 1884, p. 195; Ber. chem. Ges., Bd. XVI, p. 2771; Bd. XVII, p. 493 (1884). — 2) O. HESSE, Ber. chem. Ges., Bd. XI, p. 1547 (1878). — 3) E. GILG, Ber. pharm. Ges., Bd. XI, p. 212 (1901); GILG u. SCHUMANN, Notizblatt botan. Gart. Berlin, 1901. — 4) H. THOMS, Ber. pharm. Ges., Bd. VII, p. 279 (1897). — 5) P. SIEDLER, Verhandl. Naturforsch. Ges. Karlsbad, 1902, Bd. II (2), p. 666; Chem. Centr., 1902, Bd. II, p. 1215.

mindestens vier zu unterscheiden sein sollen, sind noch wenig bekannt. SPIEGEL¹⁾ stellte ein Yohimbin $C_{22}H_{30}N_2O_4$ und ein Yohimbenin genanntes Alkaloid aus der Rinde dar. Yohimbin enthält eine Methoxylgruppe und ist nach WINZHEIMER²⁾ der Ester der Yohimboasäure mit Methylalkohol, aus welchen das Alkaloid auch synthetisch rekonstruiert werden kann.

Manche Rubiaceenalkaloide sind noch ganz fraglich, wie das Cephalanthin³⁾ aus *Cephalanthus occidentalis* L. und das weder von HECKEL und SCHLAGDENHAUFFEN⁴⁾ noch von BOORSMA⁵⁾ wiedergefundene „Doundakin“ von *Sarcocephalus esculentus* Afz. Von *Pogonopus febrifugus* Benth. soll die Rinde stammen, von der ARATA und CANZONERI⁶⁾ ihr Alkaloid Moradein beschrieben. Zweifelhaft ist endlich das Aribin von RIETH⁷⁾, welches angeblich die Zusammensetzung $C_{23}H_{20}N_4$ (?) hat und vielleicht der Rinde von *Sickingia rubra* K. Sch. (*Arariba rubra* Mart.) entstammt.

Etwas bessere Kenntnisse sind nur noch bezüglich der Alkaloide im Rhizom der *Uragoga Ipecacuanha* (W.) Baill. vorhanden, aus welchem bereits PELLETIER und MAGENDIE⁸⁾ 1817 eine Base darstellten, welche sie Emetin nannten. In neuester Zeit konnten PAUL und COWNLEY⁹⁾ zeigen, daß außerdem noch zwei Alkaloide in kleiner Menge vorhanden sind, das Cephaelin und Psychotrin. Brasilianische *Ipecacuanha* enthält nach diesen Autoren 1,45 Proz. Emetin, 0,52 Proz. Cephaelin, 0,04 Proz. Psychotrin; kolumbische *Ipecacuanha* enthielt 0,89 Proz. Emetin, 1,25 Proz. Cephaelin und 0,06 Proz. Psychotrin. Letztere Droge dürfte übrigens von einer anderen Rubiacee (*Richardsonia brasiliensis* Gomez oder einer *Psychotria*?) abstammen, und das Emetin dürfte bei einer Anzahl von Rubiaceen zu finden sein¹⁰⁾; bemerkenswert ist das von VAUQUELIN und TANNAY¹¹⁾ bereits konstatierte Vorkommen des Emetins bei *Hybanthus* (Jonidium) *Ipecacuanha* (L.) Taub., aus der Familie der Violaceen. Sonstige Befunde über Emetin sind noch nicht bekannt.

Das Emetin wurde nur als amorphes Präparat von der Zusammensetzung $C_{30}H_{10}N_2O_5$ erhalten; seine Salze kristallisieren. Mit etwas Chlorkalk und Essigsäure vermischt gibt Emetin eine lebhaft gelbe Färbung [POWER¹²⁾]. Die Konstitution der Base ist noch nicht aufge-

1) L. SPIEGEL, Chem.-Ztg., Bd. XX, p. 970 (1896); Bd. XXI, p. 833; Bd. XXIII, p. 59 (1899); Apoth.-Ztg., Bd. XII, No. 81 (1897); Chem.-Ztg., Bd. XXIII, No. 7 (1899); Ber. chem. Ges., Bd. XXXVI, p. 169 (1903); Ber. pharm. Ges., Bd. XII, p. 272 (1902); Ber. chem. Ges., Bd. XXXVII, p. 1759 (1904). — 2) E. WINZHEIMER, Ber. pharm. Ges., Bd. XII, p. 391 (1902); ibid., SIEDLER u. WINZHEIMER, p. 276. — 3) Vgl. CLAASSEN, Just bot. Jahresber., 1889, Bd. II, p. 370. — 4) HECKEL u. SCHLAGDENHAUFFEN, Compt. rend., Tome C, p. 69. — 5) BOORSMA, Mededeel. s' Lands Plantentuin, 1902. — 6) P. ARATA u. F. CANZONERI, Gazz. chim. ital., Vol. XVIII, p. 409 (1888). — 7) RIETH, Lieb. Ann., Bd. CXX, p. 247 (1861). — 8) PELLETIER u. MAGENDIE, Ann. chim. phys. (2), Tome IV, p. 172 (1817). Die *Ipecacuanha* wurde schon früher durch HENRY, Ann. chim., Tome LVII, p. 28 (1806) untersucht. Ferner über Emetin: GLÉNARD, Ann. chim. phys. (5), Tome VIII, p. 233 (1876). LEFORT u. WURTZ, ibid., Tome XII, p. 277 (1877); v. PODWYSSOTZKY, Arch. exp. Path., Bd. XI, p. 231 (1879). — 9) PAUL u. COWNLEY, Amer. Journ. pharm., 1901, No. 2; Pharm. Journ., 1895, p. 2, 181, 690; 1896, p. 321; Chem. Centr., 1894, Bd. II, p. 624; 1895, Bd. I, p. 802. — 10) Vgl. auch RANSOM, Pharm. Journ., Vol. XIX, p. 259 (1889); HOLMES, Pharm. Journ., 1893, p. 209; HARTWICH, Zeitschr. österr. Apoth.-Ver., 1894, p. 157. — 11) VAUQUELIN u. TANNAY F., Ann. chim. phys. (2), Tome XXXVIII, p. 155 (1828). — 12) F. POWER, Zeitschr. allg. österr. Apoth.-Ver., 1879, p. 41.

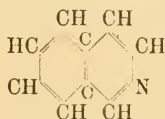
klärt. KUNZ-KRAUSE¹⁾ löste die Formel auf in $C_{26}H_{27}N(OCH_3)_4(OH)N$; ob es sich um ein Chinolinderivat handelt, ist nicht sichergestellt. Das kristallisierbare Cephaelin hat nach PAUL und COWNLEY die Zusammensetzung $C_{28}H_{40}N_2O_4$ oder $C_{14}H_{20}NO_2$; es gibt eine blaugrüne Eisenchloridreaktion und die MILLONsche Probe mit violetter Farbe²⁾. Das Psychotrin ist wenig löslich in Äther, gleichfalls kristallisierbar. Nach DOHME³⁾ finden sich die Alkaloide auch im Stengel der Pflanze, in etwas geringerer Menge als im Rhizom.

Eine Liste javanischer Rubiaceen führt endlich noch GRESHOFF unter den alkaloidführenden Pflanzen an. Es sind dies einige *Uncaria*-arten, *Anthocephalus cadamba* Miq., *Greenia latifolia* T. u. B., *Hedyotis latifolia* Miq., *Bobbea hirsutissima* T. u. B., *Timonius Rumphii*, *Pavetta tomentosa* Roxb., *Grumilea aurantiaca* Miq., *Wendlandia*, *Borreria* und *Polyphragmon*-arten, ferner *Sarcocephalus cordatus* Miq. und *subditus* Miq. (nur spurenweise Alkaloide enthaltend).

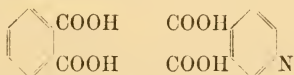
§ 7.

Vom Isochinolin ableitbare Alkaloide.

Das mit dem Chinolin C_9H_7N isomere Isochinolin wurde erst 1885 durch HOOGEWERFF und VAN DORP⁴⁾ entdeckt und aus Steinkohlenteer gewonnen; es hat einen höheren Schmelzpunkt als das Chinolin, und ließ sich vom Chinolin durch die geringere Löslichkeit seines Sulfates trennen. Als Konstitutionsschema gilt für das Isochinolin:



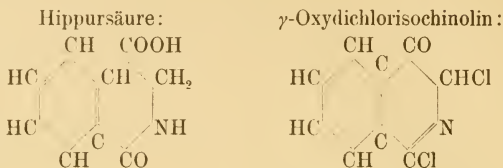
so daß es sich vom Chinolin durch die Stellung des Stickstoffatoms unterscheidet. Im Isochinolin ist der Pyridinring leichter zerstörbar als im Chinolin; bei der Einwirkung von alkalischem Kaliumpermanganat auf Isochinolin wird der Pyridinring unter Bildung von Phthalsäure und Cinchomeronsäure gesprengt:



während der Pyridinring des Chinolins von alkalischem $KMnO_4$ nicht angegriffen wird. Durch neutrale $KMnO_4$ -Lösung wird bei Isochinolin nur der Pyridinring zerstört unter Bildung von Phthalimid [GOLDSCHMIEDT⁵⁾]. Isochinolin ist wiederholt synthetisch dargestellt worden [GABRIEL, FRITSCH⁶⁾]. Nicht ohne physiologisches Interesse ist die von RÜG-

1) H. KUNZ-KRAUSE, Arch. Pharm., Bd. CCXXV, p. 461 (1887); Bd. CCXXXII, p. 466 (1894); Chem. Centr., 1894, Bd. II, p. 764. — 2) Über die Reaktionen der Ipecacuanhabasen: LOWIN, Biochem. Centr., 1903, Ref. 511. ALLEN u. SCOTT-SMITH, ibid., No. 705 und Chem. Centr., 1903, Bd. I, p. 92. — 3) A. DOHME, Amer. Journ. Pharm., 1895, p. 533. — 4) HOOGEWERFF u. VAN DORP, Rec. trav. chim. Pays-Bas, Tome IV, p. 125, 285; Tome V, p. 305. — 5) G. GOLDSCHMIEDT, Monatshefte f. Chem., Bd. IX, p. 675 (1888). — 6) GABRIEL, Ber. chem. Ges., Bd. XIX, p. 1655, 2355; FRITSCH, Lieb. Ann., Bd. CCLXXXVI, p. 1.

HEIMER¹⁾ festgestellte Entstehung von Isochinolin aus Hippursäure bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid. Zunächst entsteht γ -Oxy-Dichlorisochinolin:



FREUND²⁾ hat jüngst über sehr interessante Versuche zur Gewinnung von künstlichen Alkaloiden der Isochinolinreihe berichtet.

Das erste Alkaloid, welches von Isochinolin abgeleitet werden konnte, war das Papaverin (G. GOLDSCHMIEDT). Gegenwärtig ist schon eine große Zahl von Pflanzenbasen als Isochinolinderivate erkannt worden, darunter das vielleicht von allen Pflanzenalkaloiden am allgemeinsten verbreitete Berberin. Alle übrigen Isochinolinbasen, die man bisher als Stoffwechselprodukte der Pflanzen kennt, sind jedoch auf die Familienreihen der Ranales und Rhoeadales beschränkt, und es ist nicht ausgeschlossen, daß noch manches der bisher in ihrer Konstitution nicht festgestellten Alkaloide aus diesen Pflanzengruppen sich als Isochinolinderivat erkennen lassen wird. Deswegen, und andererseits aus dem Grunde, um die Basen dieser systematischen Abteilung gemeinsam behandeln zu können, seien auch die nicht näher bekannten Alkaloide der Ranales hier mit der Betrachtung unterzogen.

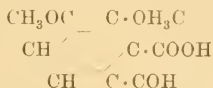
Von der ersten Familie der Reihe, den Nymphaeaceen, ist das Vorkommen von Alkaloiden mehrfach angegeben worden: das Nupharin $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$, welches GRÜNING³⁾ aus dem Rhizom von Nymphaea und Nuphar isolierte, ferner das Nelumbin, welches BOORSMA⁴⁾ in den Kotyledonen der Samen von Nelumbo nucifera Gärtn. fand, und ALBANESE⁵⁾ aus den jungen Blättern dieser Pflanze isolierte, sind jedoch nicht weiter studiert worden. Untersuchungen über die Lokalisation der Alkaloide in den Organen von Nymphaea und Nuphar hat M. PIZZETTI⁶⁾ geliefert.

Die Ranunculaceen sind eine an alkaloidhaltigen Pflanzen ziemlich reiche Familie. Nach den Zusammenstellungen von VANDERLINDEN⁷⁾ sind es besonders die Tribus der Ranunculeen und Helleboreen, welche alkaloidführende Gewächse enthalten. Wenigstens einige dieser Basen, wie das Hydrastin, Berberin und Canadin sind als Isochinolinderivate bereits festgestellt worden.

Hydrastis canadensis L. enthält in ihrem Rhizom diese drei Basen gemeinsam, von denen jedoch das Berberin seine Besprechung später

1) RÜGHEIMER, Ber. chem. Ges., Bd. XIX, p. 1169; Bd. XXI, p. 3221 (1888). — 2) M. FREUND, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVII, p. 3334 (1904). — 3) GRÜNING, Ber. chem. Ges., Bd. XVI, p. 969 (1883). — 4) BOORSMA, Mededeel s' Lands Plantentuin, Vol. XXXI (1900). — 5) M. ALBANESE, Biochem. Centr., Bd. II, Ref. 240 (1904). — 6) MARGH. PIZZETTI, Malpighia, Vol. XVIII, p. 106 (1904). — 7) E. VANDERLINDEN, Rec. Instit. Botan. Bruxelles, Tome V, p. 135 (1902).

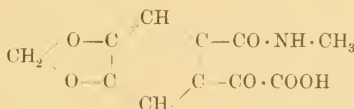
finden soll, und nur das Hydrastin $C_{21}H_{21}NO_6$ und das Canadin $C_{20}H_{21}NO_4$ der Pflanze eigentümlich sind. PERRINS¹⁾, welcher das von DURAND²⁾ zuerst gefundene Hydrastin rein dargestellt und benannt hat, fand etwa 1,5 Proz. dieses Alkaloides frei und als Salz im Hydrastisrhizom. Man gewinnt die in schönen gelben Kristallen erhaltliche Base sehr leicht durch Extraktion der Pflanze mit Äther und Umkristallisieren des Rohproduktes aus heißem Alkohol. FREUND und WILL³⁾ zeigten, daß das Alkaloid bei der $KMnO_4$ -Einwirkung Opiansäure: 5,6-Dimethyloxy-o-phthalaldehydsäure



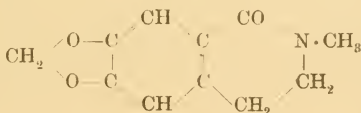
gibt und die Base Hydrastinin $C_{11}H_{13}NO_3$, analog der Spaltung des Narkotin in Opiansäure und Cotarnin:



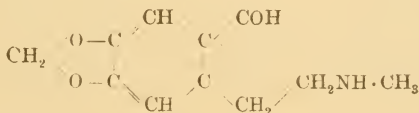
Für das Hydrastin ließ sich zeigen, daß es ein aldehydartiger Stoff ist, welcher bei Behandlung mit Alkali ein Oxy- und ein Hydroprodukt liefert. Sowohl Oxy- als Hydrohydrastinin wurden in ihrer Konstitution aufgeklärt. Das Oxyhydrastinin $C_{11}H_{11}NO_3$ liefert, mit Permanganat oxydiert, die einbasische Hydrastininsäure $C_{11}H_9NO_6$, welche sich zu einem Brenzkatechinmethylenäther in Beziehung bringen ließ, so daß die Hydrastininsäure die Konstitution



erhielt und das Oxyhydrastinin durch folgendes Schema sich darstellen läßt:

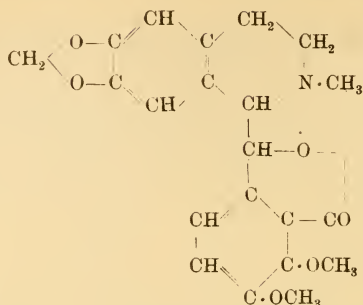


Das Hydrastinin ist demnach:



Unter Berücksichtigung des laktonartigen Verhaltens des Hydrastins stellte ROSER⁴⁾ für das natürliche Alkaloid selbst folgendes meist angenommenes Strukturbild auf:

1) PERRINS, Pharm. Journ. (2), Vol. III, p. 546 (1862); ELJKMAN, Rec. trav. chim., Tome V, p. 290 (1886); O. LINDE, Arch. Pharm., Bd. CCXXXVI, p. 696 (1899). — 2) DURAND, Amer. pharm. journ., Vol. XXIII, p. 112 (1851). — 3) M. FREUND u. W. WILL, Ber. chem. Ges., Bd. XIX, p. 2797 (1886); Bd. XX, p. 88 (1887); Lieb. Ann., Bd. CCLXXI, p. 313 (1892). — 4) ROSER, Lieb. Ann., Bd. CCLIV, p. 357 (1889). Vgl. hierzu aber auch J. J. DOBBIE u. CH. K. TINKLER, Proceed. chem. soc., Vol. XX, p. 162 (1904).



Durch die Synthese des Hydrohydrastinins aus dem Jodmethylat von Methylendioxyisochinolin [FRITSCH¹⁾] haben diese Anschauungen eine Bestätigung erfahren. Das außer Hydrastin und Berberin im Hydrastisrhizom vorkommende dritte Alkaloid wurde früher Xanthopuccin genannt, doch jetzt allgemein als Canadin geführt. Es ist, wie SCHMIDT²⁾ nachwies, nichts anderes als ein Tetrahydroberberin. Die Reaktionen des Canadins hat K. v. BUNGE³⁾ ausführlich mitgeteilt.

Für die Samen der nahe verwandten *Paeonia peregrina* hatte DRAGGENDORFF⁴⁾ einen sehr kleinen Alkaloidgehalt angegeben („Peregrinin“). In verschiedenen Organen anderer Paeonien konnte VANDERLINDEN jedoch auf mikrochemischem Wege sich nicht vom Vorhandensein von Alkaloiden überzeugen. *Caltha palustris* ist aber, wie VANDERLINDEN bestätigte⁵⁾, alkaloidhaltig, doch hat man die Base noch nicht isoliert. Daß sie mit Nikotin identisch sei, wie JOHANNSEN⁶⁾ vor längerer Zeit angab, ist sehr unwahrscheinlich. Auch in einigen Nigellaarten wurden in neuerer Zeit Alkaloide nachgewiesen. PELLACANI⁷⁾ unterschied in den Samen der *Nigella sativa* zwei Basen, das Nigellin und das in sehr kleiner Menge vorgefundene Connigellin. Aus den Samen von *N. damascena* gewann SCHNEIDER⁸⁾ zuerst das Alkaloid Damascenin, mit dem sich später POMMEREHNE⁹⁾ und KELLER¹⁰⁾ näher befaßten. Dem Alkaloid kommt die Formel $C_9H_{11}NO_3$ zu. Mikrochemische Befunde über die Nigellabasen erwähnt VANDERLINDEN. Die Wurzel von *Isopyrum thalictroides* fand schon 1872 HARTSEN¹¹⁾ alkaloidhaltig; FRANKFORTER¹²⁾ isolierte eine Base der Zusammensetzung $C_{28}H_{46}NO_9$, das kristallisierbare Isopyrofin daraus. *Coptis trifolia* und *Xanthorrhiza apiifolia* enthalten Berberin; für die erstgenannte Pflanze wurde auch ein Alkaloid Coptin angegeben¹³⁾. In Actaeaarten konnte VANDERLINDEN keine Alkaloide nachweisen, obwohl für einige Arten aus der

1) FRITSCH, Lieb. Ann., Bd. CCLXXXVI, p. 18 (1895). — 2) E. SCHMIDT, Arch. Pharm., Bd. CCXXXII, p. 136 (1894); J. BURT, Arch. Pharm., Bd. CCIX, p. 280 (1876). — 3) K. v. BUNGE, Chem. Centr., 1895, Bd. I, p. 1174. — 4) DRAGGENDORFF, Arch. Pharm., Bd. CCXIV, p. 412 (1879). — 5) VANDERLINDEN, l. c., p. 146. Auch MOLLE, ibid., Bd. II. — 6) JOHANNSEN, Sitz.-Ber. Naturforsch.-Ges. Dorpat, Bd. IV (1878). — 7) P. PELLACANI, Arch. exp. Path., Bd. XVI, p. 440 (1883). — 8) SCHNEIDER, Dissert. Erlangen, 1890. — 9) H. POMMEREHNE, Arch. Pharm., Bd. CCXXXVII, p. 475 (1899); Bd. CCXXXVIII, p. 531 (1900); Bd. CCXXXIX, p. 34 (1901); Bd. CCXLII, p. 295 (1904). — 10) Osk. KELLER, ibid., Bd. CCXLII, p. 299 (1904). — 11) HARTSEN, Chem. Centr., 1872, p. 523. — 12) G. B. FRANKFORTER, Journ. Amer. chem. soc., Vol. XXV, p. 99 (1903). — 13) Vgl. HUSEMANN-HILGER, Pflanzenstoffe, 2. Aufl., p. 606.

Sektion *Cimicifuga* früher ein „Cimicifugin“ angegeben worden war¹⁾; auch *Aquilegia* ist alkaloidfrei. Hingegen sind eine ganze Reihe Delphiniumarten reich an Alkaloiden, und schon 1819 wurde aus den Samen des Delph. *Staphysagria* durch LASSAIGNE und FENEULLE²⁾ ein Alkaloid signalisiert, welches den Namen Delphinin empfing: in neuerer Zeit befaßten sich mit dem Delphinin besonders MARQUIS³⁾ und KARA-STOJANOW⁴⁾, die es kristallinisch gewannen. Es soll die Zusammensetzung $C_{81}H_{47}NO_7$ haben. Außer Delphinin fanden die genannten Forscher in den *Staphysagriasamen* eine Anzahl von Begleitalkaloiden auf: das Delphinoidin $C_{25}H_{42}NO_4$, das Delphisin, denen AHRENS⁵⁾ noch das *Staphysagroin* $C_{40}H_{16}N_2O_7$ hinzufügte; das von MARQUIS unterschiedene *Staphysagrin* soll nach KARA-STOJANOW ein Gemenge von weiteren 4 Alkaloiden darstellen. Aus den Blüten von Delph. *Consolida* gewann MASING⁶⁾ eine kleine Menge einer Base, die er *Calcatrippin* nannte, aber auch die Rhizome mancher Delphiniumarten sind alkaloidhaltig; HEYL⁷⁾ berichtet im Anschlusse an Untersuchungen von LOHMANN⁸⁾ über ein Delphoourarin aus dem Rhizom von *D. bicolor* (0,27 Proz.), *Menziesii* (0,35 Proz.), *Nelsonii* (0,72 Proz.), *scopulorum* (1,3 Proz.), bei letzterer Art sind auch die Samen alkaloidhaltig. Als Zusammensetzung der Base wurde die Formel $C_{23}H_{33}NO_7$ angegeben. Die Lokalisation der im übrigen noch gänzlich unbekannten Delphiniumbasen in den Geweben der Pflanze hat VANDERLINDEN bei einigen Arten näher studiert.

Auch die Arten der Gattung *Aconitum* sind Alkaloide führende Pflanzen. Hier pflegt sich das meiste Alkaloid in den Wurzelknollen zu finden. Die Alkaloide der Eisenhutarten sind erst in neuerer Zeit, vornehmlich zuerst durch die Arbeiten von WRIGHT und LUFF⁹⁾ besser bekannt geworden. Das als Aconitin bezeichnete Alkaloid von *A. Napellus* (es ist noch festzustellen, ob andere Basen als Begleitsubstanzen vorkommen) ist kristallisierbar; seine Zusammensetzung wird verschieden angegeben. DUNSTAN und CARR¹⁰⁾ schreiben die Aconitinformel $C_{33}H_{45}NO_{12}$. Das Alkaloid zerfällt beim Kochen mit alkoholischem KOH in Essigsäure, Benzoesäure und Akonin, eine Base der Zusammensetzung $C_{24}H_{38}NO_{10}$: es ist ein Acetylbenzazonin. Ob das Akonin mit einem Chinolin zusammenhängt, muß noch sichergestellt werden. Aconitin gibt nach DUNSTAN und CARR¹¹⁾ einen charakteristischen roten kristallinischen

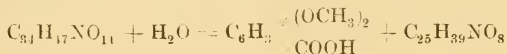
1) Vgl. HUSEMANN-HILGER, Pflanzenstoffe, 2. Aufl., p. 606. — 2) LASSAIGNE u. FENEULLE *Ann. chim. phys.* (2), Tome XI, p. 188 (1819); Tome XII, p. 358. Ferner R. BRANDES, *Schweigg. Journ.*, Bd. XXV, p. 369 (1819); FENEULLE, *ibid.* Bd. XLII, p. 116 (1824); O. HENRY, *ibid.*, Bd. LXVIII, p. 77 (1833). — 3) MARQUIS, *Arch. exper. Path.*, Bd. VII, p. 55 (1877). — 4) CH. KARA-STOJANOW, *Pharm. Zeitschr. f. Rußland*, 1890, No. 40; *Chem. Centr.*, 1890, Bd. II, p. 625. — 5) F. B. AHRENS, *Ber. chem. Ges.*, Bd. XXXII, p. 1581, 1669 (1899). — 6) E. MASING, *Pharm. Zeitschr. Rußl.*, 1883, p. 33. — 7) G. HEYL, *Chem. Centr.*, 1903, Bd. I, p. 1187. — 8) LOHMANN, *Pflüg. Arch.*, Bd. XCII, p. 398 (1902). — 9) C. A. WRIGHT, *Ber. chem. Ges.*, Bd. IX, p. 1803; WRIGHT, u. A. P. LUFF, *Pharm. Journ.* (3), Bd. VIII, p. 164 (1877); *Journ. chem. soc.*, 1877, p. 143; *Pharm. Journ.* (3), Bd. IX, p. 150; *Journ. chem. soc.*, Tome XXXIII, p. 151 (1878); Bd. XXXV, p. 387, 399 (1879). — 10) DUNSTAN, *Pharm. Journ.*, 1894, p. 581; DUNSTAN u. CARR, *Chem. News*, Vol. LXXI, p. 99 (1895); DUNSTAN u. W. H. INCE, *Pharm. Journ. Tr.*, 1891, p. 857; DUNSTAN u. CARR, *Journ. chem. soc.*, 1893, Bd. I, p. 991; 1895, Bd. I, p. 459. — 11) DUNSTAN u. CARR, *Pharm. Journ.* (4), Bd. II, p. 122 (1896). Aconitinbestimmung mit Silikowolframsäure: H. ECALLE, *Journ. pharm. chim.* (6), Tome XIV, p. 97 (1901). Darstellung: JÜRGENS, *Pharm. Zeitschrift Rußl.*, 1885.

Niederschlag mit KMnO_4 (Akonitiupermanganat.). Das *Ac. paniculatum* enthält nach CLEAVER und WILLIAMS¹⁾ in den Blüten 0,9 Proz., in den Blättern 0,1 Proz. Alkaloid, dessen Natur noch festzustellen ist. Die Handelsorten der Napellusknollen pflegen 0,17–0,28 Proz. Alkaloid zu enthalten²⁾. Für *A. Lycototum* hatte HÜBSCHMANN³⁾ zwei Alkaloide angegeben. Auch DRAGGENDORFF⁴⁾ führt aus dieser Pflanze zwei Basen, das ätherlösliche Lykakonitin $\text{C}_{40}\text{H}_{60}\text{N}_2\text{O}_{12}$ und das in Äther schwer lösliche Myoktonin $\text{C}_{40}\text{H}_{56}\text{N}_2\text{O}_{12}$ an, deren Studium seither von ROSENDAHL⁵⁾ wieder aufgenommen wurde.

Das nordische *Ac. septentrionale* enthält nach den Untersuchungen von ROSENDAHL ganz andere Alkaloide: das Lappakonitin $\text{C}_{34}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{O}_8$, kristallisierbar; das Septentrionalin $\text{C}_{31}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{O}_9$ und Cynoktonin $\text{C}_{36}\text{H}_{55}\text{N}_2\text{O}_{13}$. In den Knollen des (ungiftigen) indischen *Acon. ferox* Wall. scheint das von WRIGHT und LUFF⁶⁾ zuerst geklärte Pseudakonitin das Hauptalkaloid zu bilden, diese Base soll manchen Angaben zufolge auch in Napellusknollen vorkommen, was MANDELIN⁷⁾ in Abrede stellte. Das Pseudakonitin, nach DUNSTAN und CARR⁸⁾, von der durch WRIGHT und LUFF festgestellten Formel $\text{C}_{36}\text{H}_{49}\text{NO}_{12}$, kristallisierbar, kann successive nach Analogie des Akonitins gespalten werden in Essigsäure und Veratrylpseudakonin:



und letztere Verbindung weiter in Pseudakonin $\text{C}_{25}\text{H}_{39}\text{NO}_8$ und Veratrum-säure oder Dimethoxyprotocatechinsäure:



Die von FREUND und NIEDERHOFHEIM⁹⁾ ausgesprochene Meinung, daß das Pseudakonin ein Anhydroakonin sei, wird von DUNSTAN und CARR nicht geteilt; die englischen Forscher nehmen wesentliche Verschiedenheiten zwischen Akonin und Pseudakonin an.

Weitere Alkaloide enthalten japanische Aconitumarten. Aconit. Fischeri liefert ein Japakonitin, welches nach DUNSTAN und READ¹⁰⁾ vom Akonitin sicher verschieden ist: auch diese Base ist nach WRIGHT und LUFF¹¹⁾ als ein Benzoylderivat eines „Japakonins“ aufzufassen. In den Wurzelknollen ist nach SHIMOYAMA¹²⁾ 0,3 Proz. Alkaloid vorhanden. Das von dem (nicht giftigen) *A. heterophyllum* Wall. durch BROUGHTON, WASOWICZ und SHIMOYAMA¹³⁾ angegebene Alkaloid Atisin hat nach

1) CLEAVER u. WILLIAMS, Pharm. Journ. (3), Bd. XII, p. 722 (1882). — 2) CARSON, Pharm. Journ., 1894, p. 901. — 3) HÜBSCHMANN, Schweiz. Wochenschrift Pharm., 1865, p. 269. — 4) DRAGGENDORFF u. H. SPOHN, Pharm. Ztg. Rußl., 1884; Ber. chem. Ges., Bd. XVII, p. 378 (1884). Auch SALMONOWITZ, Dissert. Dorpat, 1885; DRAGGENDORFF, Pharm. Ztg. Rußl., Bd. XXV, No. 22. — 5) H. V. ROSENDAHL, Chem. Centr., 1895, Bd. I, p. 1184. — 6) WRIGHT u. LUFF, Pharm. Journ. Tr. (3), Vol. VIII, p. 164 (1877); Vol. IX, p. 150 (1878). — 7) MANDELIN, Arch. Pharm., Bd. CCXXIII, p. 97 (1885). — 8) DUNSTAN u. CARR, Chem. News, Vol. LXXII, p. 59 (1895); Journ. chem. soc., Tome LXXI, p. 350 (1895). — 9) M. FREUND u. NIEDERHOFHEIM, Ber. chem. Ges., Bd. XXIX, p. 852 (1896); FREUND u. BECK, ibid., Bd. XXVII, p. 433, 720 (1894). — 10) W. R. DUNSTAN u. H. M. READ, Proceed. chem. Soc., Vol. XV, p. 206 (1899); Journ. chem. soc., Tome LXXVII, p. 45 (1900). — 11) WRIGHT u. LUFF, Journ. chem. soc., Tome XXXV, p. 387, 399 (1879). — 12) SHIMOYAMA, Just bot. Jahresber., 1896, Bd. II, p. 476; REICHERT, Biochem. Centr., 1903, Ref. No. 1344. — 13) WASOWICZ, Arch. Pharm., Bd. CCXIV, p. 193 (1879); SHIMOYAMA, ibid., Bd. CCXXII, p. 495 (1884).

JOWETT¹⁾ die Formel $C_{22}H_{31}NO_2$. PAUL und KINGZETT²⁾ schreiben einem in einer japanischen Aconitumart zu 0,18 Proz. gefundenen Alkaloid die Formel $C_{29}H_{49}NO_9$ zu. Angaben über die mikrochemische Untersuchung der Lokalisation der Aconitumbasen in den Geweben finden sich bei VANDERLINDEN (l. c.).

Für *Thalictrum macrocarpum* haben DOASSANS und MOURRUT³⁾ ein Alkaloid Thalictrin angegeben, dessen Existenz noch zu bestätigen bleibt.

In der Rinde der meisten Berberideen findet sich das durch seine gelbe Farbe ausgezeichnete Alkaloid, welches von seinem Vorkommen bei *Berberis* den Namen erhalten hat und bereits seit den Untersuchungen von BRANDES (1824) und BUCHNER [1830⁴⁾] wohlbekannt ist. Eines der Begleitalkaloide des Berberin, das Oxyacanthin, wurde gleichfalls schon 1836 in der Wurzelrinde von *Berberis* durch POLEX⁵⁾ aufgefunden. Später gaben BÖDEKER und PERRINS⁶⁾ das Berberin für die Colombowurzel, STENHOUSE⁷⁾ für die Rinde von einer Anonacee der Gattung *Xylopi* (*Coelocline polycarpa* DC.) an, und wie die Zusammenstellungen über Berberinvorkommen bei PRESCOTT, FLÜCKIGER, ARNAUDON, SCHILBACH⁸⁾ und anderen Autoren lehren, scheint dieses Alkaloid in den verschiedensten Pflanzenfamilien vorzukommen. Es wird angegeben für die Ranunculaceen *Hydrastis canadensis*, *Coptis trifolia*⁹⁾ und *Xanthorrhiza apiifolia*; für die Berberideen *Berberis vulgaris*, *repens*, *Aquifolium* und andere, *Nandina domestica*, *Podophyllum*, *Leontice*, *Jeffersonia*; für die Anonacee *Xylopi polycarpa* (DC.); für die Menispermaceen *Jatropha* *repens*, *Menispermum canadense*, *Chasmanthera cordifolia*¹⁰⁾; SCHLOTTERBECK¹¹⁾ zeigte, daß das Chelidoxanthin aus den Papaveraceen Chelidonium und *Stylophorum* nichts anderes ist als Berberin. Berberin ist ferner angegeben für *Geoffroya* (*Andira inermis*) unter den Leguminosen; für Rutaceen aus den Gattungen *Xanthoxylum* [*Clava Herculis*¹²⁾], *Toddalia* [*aculeata*¹³⁾], *Evodia* [*glauc* und *meliifolia*¹⁴⁾], *Orixa japonica*¹⁵⁾. Doch dürften diese Vorkommnisse noch einer Kritik zu unterworfen sein, da man früher meist einfach dann auf die Gegenwart von Berberin schloß, wenn ein Pflanzenauszug mit Salzsäure einen gelben Niederschlag gab, welcher in wässriger Lösung sich mit Chlorwasser rot färbte. GORDIN¹⁶⁾ hat zum schärferen Nachweis des Berberins vorgeschlagen, das Material erst mit Alkohol auszukochen, den Rückstand vom Alkohol-

1) H. A. JOWETT, Chem. News, Vol. LXXIV, p. 120 (1896). — 2) PAUL u. KINGZETT, Pharm. Journ. (3), Bd. VIII, p. 172 (1877). — 3) DOASSANS u. MOURRUT, Journ. pharm. chim. (5), Tome II (1880), p. 329; Bull. soc. chim. (2), Tome XXXIV, p. 85 (1880). — 4) R. BRANDES, Schweigg. Journ., Bd. XLII, p. 467 (1824); A. BUCHNER, ibid., Bd. LX, p. 255 (1830); BUCHNER u. HERBERGER, Buchn. Repert., Bd. XXXVI, p. 34 (1831). — 5) POLEX, Brandes Arch. Pharm., Bd. VI, p. 265 (1836). — 6) C. BÖDEKER, Journ. prakt. Chem., Bd. XLIII, p. 501 (1848); J. D. PERRINS, Lieb. Ann., Bd. LXXXIII, p. 276 (1852). — 7) STENHOUSE, Lieb. Ann., Bd. CV, p. 360 (1858). — 8) F. A. FLÜCKIGER, Arch. Pharm., Bd. CCXXV, p. 841 (1887); ARNAUDON, Chem. Centr., 1891. Bd. II, p. 330; SCHILBACH, Zeitschr. Naturwiss. Halle, Bd. LVIII, p. 590 (1885); A. P. PRESCOTT, Pharm. Journ. Tr. (3), Bd. X, p. 404 (1879). — 9) J. SCHULTZ, Arch. Pharm., Bd. CCXXII, p. 747 (1884). — 10) E. EGASSE, Chem.-Ztg., 1886. — 11) SCHLOTTERBECK, Americ. Journ. Pharm., 1902., Botan. Centr., Bd. XCV, p. 187 (1904). — 12) CHEVALIER u. G. PELLETAN, Annal. chim. phys. (2), Tome XXXIV, p. 200 (1827). — 13) A. G. PERKIN u. J. HUMMEL, Journ. chem. soc., 1895, Bd. I, p. 412. — 14) G. MARTIN, Arch. Pharm., Bd. CCXIII p. 337 (1878). — 15) EIJKMAN, Ber. chem. Ges., Bd. XVII, Ref., p. 440 (1884). — 16) H. M. GORDIN, Arch. Pharm., Bd. CCXL, p. 146 (1902).

ist Näheres noch nicht bekannt geworden; vielleicht gibt es noch weitere Berberisalkaloide.

Das neben Berberin von ELJMAN¹⁾ in der Wurzelrinde von *Nandina domestica* aufgefundene Nandinin $C_{19}H_{19}NO_4$ wäre ein Homologes zum Hydroberberin $C_{20}H_{21}NO_4$.

Die Physiologie aller dieser Alkaloide wurde noch nicht bearbeitet. Ihre Quantität in der Pflanze kann bedeutend sein. Die Wurzel von *Berberis repens* enthält nach PARSONS 2,82 Proz. Oxyacanthin und 2,35 Proz. Berberin.

Die Basen der Menispermaceen sind noch sehr wenig gekannt und zum Teil früher vom Berberin nicht unterschieden worden. Das Alkaloid der Wurzel von *Cissampelos Pareira* L. („falsche Pareira brava“) ist nach SCHOLTZ²⁾ in der Tat mit dem Pelosin oder Bebirin, einer noch zu erwähnenden Lauraceenbase identisch. Dem Bebirin soll gleichfalls nach BOORSMA³⁾ das Cyclein aus dem Rhizom der *Cyclea peltata* H. F. u. Th. ähnlich sein. Einer Klärung bedürfen die Alkaloide der „radix columbo“ von *Jatropha palmata* (Lam.). Es wurde darin meist ein Alkaloid „Columbin“ [WITTSTOCK, HILGER⁴⁾] angenommen. GADAMER⁵⁾ signalisierte jedoch das Vorkommen zweier berberinartiger, aber nicht mit Berberin identischer Columboalkaloide, von gelber Farbe und dem Charakter quaternärer Basen; Berberin selbst fehlt nach den Angaben von GORDIN und GADAMER. Mikrochemische Untersuchungen über die Columboalkaloide stellte RUNDQVIST⁶⁾ an. Arten der nahestehenden Gattung *Tinospora* sind nach HECKEL und SCHLAGDENHAUFFEN⁷⁾ gleichfalls alkaloidhaltig; von der Wurzel der *T. Bakis* Miers wurde Sangolin, Pelosin und Columbin angegeben. Die Stengel von *Chasmanthera cordifolia* sollen Berberin führen. Von den giftigen Früchten der *Anamirta cocculus* (L.), welche das N-freie toxische Pikrotoxin enthalten, wurde auch ein Alkaloid: Menispermnin nach STEINER⁸⁾ $C_{36}H_{24}NO_4$, angegeben; Genaueres ist hierüber nicht bekannt. Endlich soll das Rhizom von *Menispermum canadense* L. nach BARBER⁹⁾ neben Berberin die ähnliche Base Menispin enthalten, und der javanische *Cocculus laurifolius* DC. nach PLUGGE¹⁰⁾ das Cocclaurin; auch *Cocculus umbellatus* Steud. und *ovalifolius* DC. sind nach GRESHOFF alkaloidhaltig, ebenso Arten von *Tiliacorea*, *Pachygone* und *Pycnarrhena*. Berberin soll vorkommen in *Fibraurea tinctoria* Lour. und in *Coscinum Blumeianum* Miers.

In den nahestehenden Gruppen sind Alkaloide verbreiteter, als man früher annahm. So wiesen ELJMAN und GRESHOFF¹¹⁾ bei Magnoliaceen Alkaloide nach (*Magnolia Blumei* Prantl = *Manglietia glauca* Bl.; *Michelia parviflora*, *Talaumaarten*); auch die Samen von *Calycanthus florida* enthalten mehrere Alkaloide [WILEY¹²⁾], von denen das Caly-

1) ELJMAN, Rec. trav. chim. P.-B., Tome III, p. 197 (1884). — 2) M. SCHOLTZ, Arch. Pharm., Bd. CCXXXVII, p. 199 (1899). — 3) W. G. BOORSMA, Meded. s' Lands Plantentuin, Bd. XXXI (1900). — 4) WITTSTOCK, Pogg. Ann., Bd. XIX, p. 298 (1830); A. HILGER, Chem. Centr., 1896, Bd. I, p. 375. — 5) J. GADAMER, Arch. Pharm., Bd. CCXL, p. 450 (1902). — 6) C. RUNDQVIST, Just bot. Jahresber., 1901, Bd. II, p. 86. — 7) HECKEL u. SCHLAGDENHAUFFEN, Just bot. Jahresber., 1895, Bd. II, p. 382. — 8) F. STEINER, Just bot. Jahresber., 1877, p. 632. Schon von PELLETIER u. COUVERBE, Ann. chim. phys., 1834, angegeben. — 9) H. L. BARBER, Amer. Journ. pharm., Vol. LVI, p. 401 (1885). — 10) P. C. PLUGGE, Arch. exp. Pathol., Bd. XXXII, p. 266 (1893). — 11) ELJMAN, Ann. Buitenzorg, Tome VII, p. 224 (1888); GRESHOFF, Ber. pharm. Ges., Bd. IX, p. 214 (1899). — 12) H. W. WILEY, Amer. chem. Journ., Vol. XI, p. 557; WILEY u. H. E. HORTON, P. Am. Ass. Indianapolis, 1890, p. 179.

canthin 2—4,25 Proz. der Samensubstanz betragen soll. Von Anonaceen sind anzuführen *Asimina triloba* Dun. [LLOYD¹⁾], *Guatteria pallida* Bl., deren Blätter stark alkaloidhaltig sind, *Alphonsea ventricosa* (in den Blättern 0,5 Proz. des toxischen Alphonseins), die Rinde von *Artabotrys suaveolens* Bl., mehrere *Unona*-arten, *Polyalthia affinis*, *Monoon costigatum* Miq., *Oxymitra* Bl., *Anona* L., *Melodorum* Dun., *Orophea* Bl., *Saccopetalum*-arten und nach ELJKMAN und BOORSMA²⁾ *Popowia piscocarpa* Endl., deren Alkaloid kristallisierbar ist. Alkaloide ergaben sich schließlich auch in einigen australischen Monimiaceen. Nach BANCROFT³⁾ ist die Rinde von *Daphnandra repandula* Bancr. und *micrantha* Benth. reich an kristallisierbaren Alkaloiden; von *Atherospermum moschatum* Labill. gab schon 1861 ZEYHER⁴⁾ das seither nicht mehr untersuchte *Atherospermin*: $C_{30}H_{40}N_2O_5$? an.

Zu erwähnen sind ferner eine größere Anzahl von Lauraceen als alkaloidführende Gewächse. Von *Nectandra Rodiaei* wird das *Bebirin* abgeleitet, welches bereits MACLAGAN und TILLEY⁵⁾ aus der Rinde dieses Baumes („green heart“) gewannen. Es ist identisch mit dem bereits von *Cissampelos Paraira* erwähnten *Pellosin*. Nach SCHOLTZ⁶⁾ hat die Base die Zusammensetzung $C_{18}H_{21}NO_3$ und enthält eine OH-Gruppe. Zuerst in *Litsaea* (*Tetranthera*) *citratea*, sodann durch GRESHOFF⁷⁾ in zahlreichen indischen Lauraceen nachgewiesen ist das *Laurotetanin*, nach FILIPPO⁸⁾; $C_{19}H_{23}NO_5 = C_{16}H_{11}(OCH_3)_3(OH)_2NH$, welches in der Rinde enthalten ist. Die Rinde von *Cryptocarya australis* führt nach BANCROFT⁹⁾ ein noch nicht näher bestimmtes Alkaloid. Alkaloide fanden endlich ELJKMAN und BOORSMA in Rinde und Blättern der Lauracee *Dehaasia squarrosa*, sowie in der Rinde von *Hernandia sonora* L. aus der den Lauraceen nächststehenden Gruppe der *Hernandiaceen*. Die von QUIROGA¹⁰⁾ dargestellten, angeblich von Lauraceen stammenden Alkaloide *Argin* und *Arginin* (von welchen das letztere jedenfalls umzutauften wäre) sind ungenügend beschrieben.

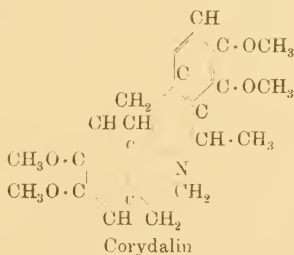
Die größte Mannigfaltigkeit erreichen die Alkaloide der Isochinolin-gruppe bei der Familie der *Papaveraceen*, wo dieselben in zahlreichen, noch lange nicht vollzählig bekannten Vertretern gefunden werden, und sich zu ihnen noch bei *Papaver somniferum* die eigentümlichen Alkaloide der *Morphingruppe* zugesellen. Die wenigsten Isochinolinbasen der *Papaveraceen* (inkl. *Fumariaceen*) sind jedoch derzeit in ihrer Konstitution aufgeklärt, so daß es nötig ist, sie ihrer Provenienz nach anzuordnen. Die meisten Alkaloide sind von beschränkterem Vorkommen. Sehr verbreitet ist nur das *Protopin*, weniger das *Chelerythin*, *Sanguinarin*, *Chelidonin* und andere Basen.

I. Gruppe der *Corydalis*-alkaloide.

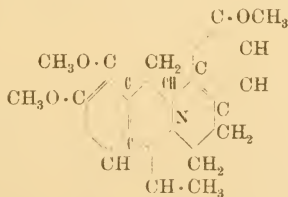
Die Wurzelknollen unserer *Corydalis cava* Schwgg. sind recht reich an Alkaloiden: GADAMER¹¹⁾ gibt die Gesamtmenge derselben auf

1) LLOYD, Journ. pharm. chim. (5), Tome XVI, p. 332 (1887). — 2) ELJKMAN, l. c.; BOORSMA, Ann. 3, p. 341. — 3) T. BANCROFT, Amer. journ. pharm. (4), Vol. XVIII, p. 448 (1887). — 4) ZEYHER, Jahresber. Chem., 1861, p. 769. — 5) D. MACLAGAN u. T. TILLEY, Lieb. Ann., Bd. XLVIII, p. 106 (1843); Bd. LV, p. 105 (1845); Journ. prakt. Chem., Bd. XXXVII, p. 247 (1846). — 6) M. SCHOLTZ, Ber. chem. Ges., Bd. XXIX, p. 2054 (1896). — 7) M. GRESHOFF, Ber. chem. Ges., Bd. XXIII, p. 3537 (1890). — 8) J. D. FILIPPO, Arch. pharm., Bd. CCXXXVI, p. 601 (1898). — 9) BANCROFT, Amer. journ. pharm. (4), Vol. XVIII, p. 448 (1887). — 10) A. QUIROGA, Bul. soc. chim. (3), Tome XV, p. 787 (1896). — 11) J. GADAMER, Arch. Pharm., Bd. CCXL, p. 19, 81 (1902).

5 Proz. an. Die Lokalisation in den Geweben ist noch unbekannt, vielleicht finden sie sich in den Sekretschläuchen. Auch die Physiologie der Corydalisalkaloide wurde noch nicht bearbeitet. Nach GADAMER lassen sich chemisch mindestens 4 kristallisierbare und 3 amorphe Basen unterscheiden. ZIEGENBEIN¹⁾ gewann aus 10 kg Knollen folgende Quantitäten der kristallisierbaren Basen: 57 g Corydalin, 41 g Bulbocapnin, 6 g Corycavin und 4 g Corybulbin. Das Corydalin, schon 1826 durch WACKENRODER²⁾ zuerst dargestellt, ist derzeit dank den Forschungen von DOBBIE und LAUDER³⁾, GADAMER⁴⁾, FREUND und JOSEPH⁵⁾ das bestgekannte dieser Alkaloide. Corydalin $C_{22}H_{27}NO_4$ enthält 4 Methoxylgruppen, Corybulbin $C_{21}H_{25}NO_4$ 3 Methoxylgruppen, und es ist das Corydalin als Methoxycorybulbin aufzufassen (DOBBIE und LAUDER). Die Derivate des Corydalins ließen in den Untersuchungen der genannten Forscher Beziehungen zum Berberin erkennen; das um 4 H ärmere Dehydrocorydalin gibt wie das Berberin gelbgefärbte Salze und eine kristallisierende Acetonverbindung. Das neben Hemipinsäure und m-Hemipinsäure bei der $KMnO_4$ -Einwirkung auf Corydalin entstehende Corydaldin $C_{11}H_{13}NO_3$ ist dem Noroxyhydrastinin sehr nahestehend, und wahrscheinlich dessen Dimethoxyester. Neuestens stellten DOBBIE und LAUDER auf Grund dieser und anderer Analogien für das Corydalin folgendes Konstitutionsschema auf:



GADAMER konstruierte das ähnliche Schema:



1) ZIEGENBEIN, Arch. Pharm., Bd. CCXXXIV, p. 492 (1896). — 2) WACKENRODER, Berzelius' Jahresber., Bd. VII, p. 220 (1826). Ferner QUICKHOLDT, Arch. Pharm., Bd. XLIX, p. 139 (1847); WICKE, Lieb. Ann., Bd. CCXXXVII, p. 274 (1866). In neuerer Zeit: R. REICHWALD, Chem. Centr., 1889, Bd. I, p. 721; ADERMANN, ibid., 1891, Bd. I, p. 979. — 3) J. J. DOBBIE u. A. LAUDER, Chem. News, Vol. 70, p. 287 (1895); Proc. chem. soc., 1896—97, p. 101; Vol. XV, p. 129 (1899); Journ. chem. soc., Vol. LI, LXII, LXV, LXVII, LXXI, LXXX, p. 670 (1899); DOBBIE, LAUDER u. PALATSEAS, Journ. chem. soc., Vol. LXXIX, p. 87 (1901); Vol. LXXXI, p. 157 (1902). — 4) J. GADAMER, Naturforscher-Vers. Hamburg, Bd. II (2), p. 626 (1901); GADAMER u. BRUNS, Arch. Pharm., Bd. CCXXXIX, p. 39 (1901); Bd. CCXL, p. 19, 81; E. SCHMIDT, Arch. Pharm.; Bd.

Das Corybulbin $C_{21}H_{25}NO_4$ enthält 3 CH_3O -Gruppen und 1 OH-Gruppe, welche an Stelle eines der Methoxyle des Corydalins angenommen werden muß. Über die Konstitution dieser Base hat BRUNS¹⁾ Untersuchungen angestellt. Das Bulbocapnin $C_{19}H_{19}NO_4$ hat 3 Hydroxyle und 1 Methoxylgruppe. Diese drei Basen stehen einander offenbar nahe. Das Corycavin $C_{23}H_{23}NO_6$ weist keine Methoxylgruppe auf. Über die Reaktionen dieser Alkaloide hat ZIEGENBEIN²⁾ nähere Mitteilungen gemacht. GADAMER, welcher drei amorphe Basen außer diesen Alkaloiden isolierte, gibt denselben folgende Zusammensetzung: Isocorybulbin $C_{21}H_{25}NO_4$; Corycavamin $C_{21}H_{21}NO_5$; Corydin $C_{21}H_{23}NO_4$.

Die Wurzel und das Kraut von *Corydalis nobilis* enthält nach BIRSMANN³⁾ ganz andere Alkaloide. Von diesen wurde das Corydalinobilin $C_{22}H_{25}NO_5$ dargestellt und untersucht.

II. Gruppe des Fumarins (Protopin).

Das Fumarin ist eines der verbreitetsten Papaveraceenalkaloide. In den *Corydalis* nächststehenden Gattungen *Fumaria*, *Adlumia* und *Dicentra* ist es das Hauptalkaloid. Aus *Fumaria officinalis* isolierte schon 1832 PESCHIER⁴⁾ eine Base, Fumarin genannt; in neuester Zeit machte SCHLOTTERBECK⁵⁾ darauf aufmerksam, daß das von ihm aus *Adlumia cirrhosa* (fungosa Irm.) isolierte Alkaloid dem Protopin, welches in vielen anderen Papaveraceen angegeben worden ist, ebenso sehr entspricht, wie dem Fumarin aus *Fumaria* und anderen Papaveraceen. In verschiedenen *Dicentra*-arten ist das Fumarin, wie die Base nach Feststellung der Identität mit Protopin aus Prioritätsgründen zu nennen ist [HESSE⁶⁾ benannte 1872 die von ihm im Opium in kleiner Menge gefundene Base als „Protopin“] das Hauptalkaloid. GADAMER⁷⁾ fand hiervon in der Wurzel von *Dic. spectabilis* (L.) 1 Proz.; FISCHER und SOELL⁸⁾ konstatierten es als Hauptalkaloid neben zwei neuen noch nicht untersuchten Basen in den Knollen von *Dic. cucullaria* (L.); HEYL⁹⁾ fand es neben noch festzustellenden Begleitbasen auch bei *Dic. formosa* DC. Ferner ist das von ELJKMAN¹⁰⁾ in *Macleya cordata* (W.) als Hauptalkaloid gefundene, auch als „Macleyin“ geführte Alkaloid mit Fumarin (Protopin) identisch; derselbe Forscher konstatierte es in der Wurzel von *Sanguinaria canadensis* L. Wir kennen weiter Fumarin von *Glaucium corniculatum* [BATTANDIER¹¹⁾], *Bocconia frutescens* L. [BATTANDIER¹²⁾], *Glaucium flavum* Crantz [MARPMANN, FISCHER¹³⁾]; *Eschscholtzia californica* [FISCHER¹³⁾], *Stylophorum diphyllum* Mich. [SCHLOT-

CCXXXVI. p. 212; W. H. MARTINDALE, *ibid.*, p. 214 (1898). — 5) M. FREUND u. JOSEPHI, *Lieb. Ann.*, Bd. CCLXXVII, p. 1 (1893); *Ber. chem. Ges.*, Bd. XXV, p. 2411 (1892).

1) D. BRUNS, *Arch. Pharm.*, Bd. CCXLI, p. 634 (1904). Über die Corydalisbasen vgl. ferner F. PETERS, *Arch. exp. Path.*, Bd. LI, p. 130 (1904). — 2) S. *Ann.* 1, p. 343. — 3) E. BIRSMANN, *Chem. Centr.*, 1893, Bd. I, p. 35. — 4) PESCHIER, *Berzelius' Jahresber. Fortschritte physikal. Wissensch.*, 1832, p. 245. — 5) SCHLOTTERBECK, *Ber. chem. Ges.*, Bd. XXXIII, p. 2799 (1900). — 6) HESSE, *Lieb. Ann.*, Suppl.-Bd. VIII, p. 318 (1872). — 7) GADAMER, *Apoth.-Ztg.*, Bd. XVI, p. 621 (1901). — 8) FISCHER u. SOELL, *Chem.*, *Centr.*, 1903, Bd. I, p. 345. — 9) G. HEYL, *Arch. Pharm.*, Bd. CCXLI, p. 313 (1903). — 10) ELJKMAN, *Pharm. Journ. Tr.* (3), Tome XIII, p. 87 (1882); *Rec. trav. chim. P.-B.*, Tome III, p. 182 (1884); MURRILL u. SCHLOTTERBECK, *Ber. chem. Ges.*, Bd. XXXIII, p. 2802 (1900). — 11) J. A. BATTANDIER, *Compt. rend.*, Tome CXIV, p. 1122 (1892). — 12) BATTANDIER, *Compt. rend.*, Tome CXX, p. 1276 (1895). — 13) MARPMANN, *Apoth.-Ztg.*, Bd. XV, p. 746 (1900); R. FISCHER, *Arch. Pharm.*, Bd. CCXXXIX, n. 421 (1901).

TERBECK und WATKINS, SELLE¹⁾], *Chelidonium majus* L. [SELLE, WINTGEN²⁾] und *Papaver somniferum* L. [HESSE³⁾].

SCHMIDT⁴⁾ und HOPFGARTNER⁵⁾ gaben der Base die Formel $C_{20}H_{19}NO_5$; Fumarin hat den Charakter einer tertiären Base ohne Methoxylgruppen. Die noch unbekannte Konstitution der Base aufzuklären, hat angesichts der weiten Verbreitung besonderes physiologisches Interesse.

Die Begleitalkaloide des Protopins bei *Adlumia* und *Dicentra* sind noch sehr wenig gekannt. SCHLOTTERBECK und WATKINS⁶⁾ berichteten für *Adlumia* über die Isolierung eines Adlumin $C_{31}H_{39}$ (oder 41) NO_{12} mit 2 CH_3O -Gruppen und eines Adluminin $C_{30}H_{29}NO_9$.

III. Gruppe des Chelidonins.

Die Papaveraceen der Gattungen *Chelidonium*, *Eschscholtzia*, *Stylophorum*, *Glaucium*, *Sanguinaria*, *Macleya*, *Bocconia* enthalten eine Reihe von Alkaloiden in verschiedenen Mischungsverhältnissen, von denen das *Sanguinarin* bereits 1828 von DANA⁷⁾, das *Chelidonin* 1838 durch GODEFROY und POLEX⁸⁾, das *Chelerythrin* etwa gleichzeitig durch PROBST⁹⁾, die übrigen aber erst in neuerer Zeit bekannt geworden sind, und teilweise noch nicht ausreichend geklärt wurden.

Das *Chelidonin*, nach SCHMIDT und HENTSCHEKE¹⁰⁾ von der Zusammensetzung $C_{20}H_{19}NO_5 + H_2O$ ist konstatiert im Kraute (Milchsaft) von *Chelidonium majus* und *Stylophorum diphyllum*. Die Konstitution ist noch unbekannt. Es gibt mit Phenolen (z. B. Guajakol) und H_2SO_4 Farbenreaktionen [BATTANDIER¹¹⁾]. MASING¹²⁾ gewann aus *Chelidonium* 0,3 bis 1 Proz. *Chelidonin*.

Als Homochelidonine wurden durch SELLE und SCHMIDT¹³⁾ drei Basen der Zusammensetzung $C_{21}H_{23}NO_5$ bezeichnet, deren Beziehungen zu *Chelidonin* aber noch nicht bekannt sind. α -Homochelidonin (vielleicht $C_{21}H_{21}NO_5$?) und β -Homochelidonin (die Basen unterscheiden sich durch den Schmelzpunkt) finden sich gemeinsam in der Wurzel von *Chelidonium* (SELLE), nach WINTGEN¹⁴⁾ aber auch das γ -*Chelidonin*. *Macleya* enthält α - und β -Homochelidonin (HOPFGARTNER). *Sanguinariawurzel* enthält β - und γ -Homochelidonin [KÖNIG¹⁵⁾]; *Adlunia* β -Homochelidonin (SCHLOTTERBECK und WATKINS), *Eschscholtzia* führt β - und γ -Homochelidonin [FISCHER und TWEEDEN¹⁶⁾], *Bocconia* β -Homochelidonin, mit dem wahrscheinlich BATTANDIERS „*Bocconin*“ identisch ist [MURRILL und SCHLOTTERBECK¹⁷⁾].

1) SCHLOTTERBECK u. WATKINS, Ber. chem. Ges., Bd. XXXV, p. 7 (1902); E. SCHMIDT u. SELLE, Arch. Pharm., Bd. CCXXVIII, p. 441 (1890); SCHMIDT u. KÖNIG, ibid., Bd. CCXXXI p. 136 (1893). — 2) SELLE, l. c., M. WINTGEN, Arch. Pharm., Bd. CCXXXIX, p. 438 (1901). — 3) S. Ann. 6, p. 344. — 4) E. SCHMIDT, Arch. Pharm., Bd. CCXXXIX, p. 395 (1901). — 5) K. HOPFGARTNER, Monatshefte Chem., Bd. XIX, p. 179 (1898). — 6) SCHLOTTERBECK u. WATKINS, Chem. Centr., 1903, Bd. I, p. 1142. — 7) DANA, Berzelius' Jahresber., Bd. IX, p. 221 (1830); J. SCHIEL, Lieb. Ann., Bd. XLIII, p. 233 (1842). — 8) GODEFROY, Journ. de pharm., Tome X, p. 635 (1824); POLEX, Lieb. Ann., Bd. XVI, p. 77. — 9) PROBST, Lieb. Ann., Bd. XXIX, p. 120 (1839). — 10) SCHMIDT u. HENTSCHEKE, Tagebl. Nat.-Vers., 1885, p. 376. — 11) BATTANDIER, Compt. rend., Tome CXX, p. 270 (1895); TYRER, Apoth.-Ztg., Bd. XII, No. 52 (1897). — 12) E. MASING, Arch. Pharm., Bd. CCVIII, p. 224 (1876). Über *Chelidonin* noch EIJKMAN, Rec. trav. chim. P.-B., Tome III, p. 190 (1884). — 13) E. SELLE, l. c. — 14) M. WINTGEN, Arch. Pharm., Bd. CCXXXIX, p. 438 (1901). — 15) KÖNIG, Dissert. Marburg, 1890; KÖNIG u. TIEFZ, Arch. Pharm., Bd. CCXXXI, p. 145 (1893). — 16) R. FISCHER u. TWEEDEN, Chem. Centr., 1903, Bd. I, p. 345. — 17) MURRILL u. SCHLOTTERBECK, Ber. chem. Ges., Bd. XXXIII, p. 2802 (1900). „*Bocconin*“: BATTANDIER, Compt. rend., Tome CXX, p. 1276 (1895).

Sanguinarin ist zuerst von Sanguinaria konstatiert worden und ist vom Chelerythrin nach KÖNIG und TIETZ¹⁾ sicher verschieden. Es kommt ferner vor bei *Stylophorum diphyllum* und *Macleya cordata* [ELJSMAN²⁾, MURILL und SCHLOTTERBECK]. Das freie Alkaloid, farblose Kristalle der Zusammensetzung $C_{20}H_{15}NO_4$, ist wenig luftbeständig; seine Salze sind rot gefärbt, woher die Farbe des Sanguinarianilchsaftes herrührt, welcher chelidonsaures und apfelsaures Sanguinarin führt.

Nach DODD³⁾ erhält man 1,07 Proz. Sanguinarin aus der Sanguinaria-wurzel.

In Chelidoniummilchsaft ist diese Base bisher nicht nachgewiesen worden.

Chelerythrin $C_{21}H_{17}NO_4$ ist außer seinem bekannten Vorkommen im orangegelben Milchsaft von Chelidonium noch nachgewiesen in reichlicher Menge in der Eschscholtziawurzel (BATTANDIER); bei *Macleya cordata* ist im Rhizom etwas Chelerytherin enthalten (MURILL und SCHLOTTERBECK); auch bei Sanguinaria und *Bocconia frutescens* ist Chelerythrin nachgewiesen. Die Chelidoniumfrüchte lieferten ORLOW⁴⁾ 0,06 Proz., die Wurzeln bis 0,005 Proz. Chelerythrin. Das Alkaloid kommt endlich auch in *Glaucium flavum* vor. Das Chelerythrin bildet farblose Kristalle, die aber schon durch die Kohlensäure der Luft gelb gefärbt werden; die Salze sind zitronengelb gefärbt. Erwähnt sei, daß MOLISCH⁵⁾ gezeigt hat, daß man durch Salzsäurezusatz die Chelidoniumalkaloide in den Milchröhren in mikroskopischen Kristallen abscheiden kann, womit deren Lokalisation in dem Milchröhrensystem nachgewiesen wird. Nach TIETZ könnte das Chelerythrin ein Sanguinarinmethylester sein, was aber noch nachzuweisen bleibt. Chelerythrin hat zwei Methoxylgruppen.

Die übrigen Basen sind sehr dürftig bekannt. ORLOW⁶⁾ gab für Chelidonium noch das Chelidoxanthin und Chelilysin als Nebenalkaloide in sehr kleinen Mengen an. Hiervon hat sich, wie schon erwähnt, das Chelidoxanthin als identisch mit Berberin erwiesen. Aus *Glaucium flavum* bleibt das Glaucin zu erwähnen, welches nach FISCHER⁷⁾ der Formel $C_{21}H_{25}NO_4$ entspricht. Von *Stylophorum diphyllum* gaben SCHLOTTERBECK und WATKINS⁸⁾ als zwei neue Alkaloide das Stylopin $C_{19}H_{19}NO_5$ und Diphyllin an.

Zu den Papaveralkaloiden gehört bereits das von HESSE⁹⁾ angegebene Rhoeadin, welches in allen Teilen von *P. Rhoas* und auch in den Samenkapseln von *P. somniferum* nachgewiesen wurde, und im käuflichen Opium einen ganz geringfügigen Bestandteil bildet. Das Alkaloid besitzt die Zusammensetzung $C_{21}H_{21}NO_6$, seine Konstitution ist nicht erforscht. Nach PAVESI¹⁰⁾ ist in *Papaver dubium* ein vom Rhoeadin verschiedenes Alkaloid enthalten (Aporein).

IV. Gruppe des Papaverin und Narkotin.

Eine letzte Reihe von Isochinolinbasen ist in ihrem Vorkommen auf den Milchsaft von *Papaver somniferum* beschränkt und bildet mithin inte-

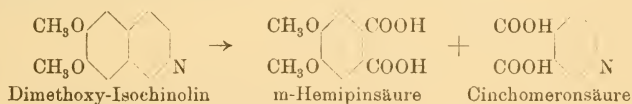
1) KÖNIG u. TIETZ, Arch. Pharm., Bd. CCXXXI, p. 145 (1893). — 2) ELJSMAN, Ber. chem. Ges., Bd. XVII, Ref. p. 442 (1884); Rec. trav. chim. P.-B., T. III, p. 182 (1884). — 3) DODD, Zeitschr. österr. Apoth.-Ver., Bd. XXI, p. 291 (1883). Ferner CARPENTER, Pharm. Journ. T. (4), Tome LI, p. 171 (1879); L. FRANK, Amer. Journ. pharm., Vol. LIII, p. 273 (1881). — 4) ORLOW, Chem. Centr., 1895, Bd. II, p. 305. — 5) H. MOLISCH, Studien üb. d. Milchsaft u. Schleimsaft d. Pfl. (1901), p. 71 ff. — 6) ORLOW, Chem. Centr., 1894, Bd. II, p. 1054. — 7) R. FISCHER, Arch. Pharm., Bd. CCXXXIX, p. 421 (1901). — 8) S. Ann. 1, p. 345. — 9) O. HESSE, Lieb. Ann., Suppl.-Bd. IV, p. 50 (1865); Lieb. Ann., Bd. CXL, p. 145 (1866); Bd. CXLIX, p. 35 (1869). — 10) V. PAVESI, Chem. Centr., 1905, Bd. I, p. 826.

grierende Bestandteile des käuflichen Opium, welches in reinstem Zustande aus dem eingetrockneten Milchsafte dieser Pflanze besteht, der durch Einschnitte in die grüne Kapsel zum Austritt gebracht worden ist. Das Opium enthält noch eine zweite Gruppe von Basen, deren Typus das Morphin ist, und die wegen ihrer eigentümlichen Konstitution eine gesonderte Darstellung im nächsten Paragraphen finden soll.

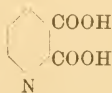
Der Gehalt an Gesamtalkaloiden im Handelsoopium kann 20 Proz. der Substanz weit übersteigen; es liegen Salze dieser Basen vor: hauptsächlich mekonsaure Salze. Da aber die Opiumasche sehr reich an Schwefelsäure ist [WARDEN¹⁾ gibt von der Opiumasche 37 Proz. K_2O , 23,1 Proz. SO_4 , 10,9 Proz. P_2O_5 an], so könnte man auch an die Gegenwart einer gewissen Menge von Alkaloidsulfaten denken; überdies ist durch BROWN²⁾ etwas Essigsäure im Opium nachgewiesen. Die weit- aus größte Menge der Gesamtbasen entfällt auf die Morphingruppe, und der Morphingehalt allein kann 20 Proz. der Opiumsubstanz überschreiten. Das in größter Menge im Opium nachweisbare Alkaloid der Isochinolin- gruppe ist das Narkotin, welches im persischen Opium nach HOWARD³⁾ $2\frac{1}{2}$ Proz. ausmacht. Ein guter Teil der hierher zu zählenden Basen ist noch unzureichend studiert. Am besten kennt man das Papaverin, Narkotin und Narcein, von denen sich einige weitere Alkaloide ableiten lassen.

Das Papaverin, ein von MERCK⁴⁾ in geringer Menge im Opium vorgefundenes Alkaloid (Ausbeute kaum 1 Proz.), das man sonst im Pflanzenreiche noch nicht konstatiert hat, kann aus den Mutterlaugen des Morphins als schwerlösliches Dioxalat mit Oxalsäure abgeschieden werden; es ist dem Hydroberberin isomer: $C_{26}H_{21}NO_4$. Die schönen Untersuchungen von G. GOLDSCHMIEDT⁵⁾ haben seine Konstitution vollständig klargelegt, und es war das Papaverin die erste Pflanzenbase, deren Kohlenstoffkern als Isochinolin sichergestellt werden konnte. Jod- wasserstoff spaltet aus Papaverin 4 OCH_3 -Gruppen ab.

In der Kalischmelze ergibt die Base einen N-haltigen und einen N-freien Komplex. Der erstere gibt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ Metahemipinsäure und Cinchomeronsäure, und erwies sich als Dimethoxy- isochinolin:



Chinolin gibt unter gleichen Bedingungen Chinolinsäure:



und Oxalsäure.

1) WARDEN, Ber. chem. Ges., Bd. XI, p. 1837 (1878). — 2) D. BROWN, Pharm. Journ. Tr., 1876, p. 246. — 3) HOWARD, Pharm. Journ. Tr., 1876, p. 721. — 4) G. MERCK, Lieb. Ann., Bd. LXVI, p. 125 (1848); Bd. LXXII, p. 50 (1850); HESSE, ibid., Bd. CLIII, p. 75 (1870). — 5) G. GOLDSCHMIEDT, Monatshefte Chem., Bd. IV, p. 704 (1883); Bd. VI, p. 372 (1885); ibid., 954; Bd. VII, p. 485; Chem. Centr., 1888, Bd. II, p. 1269; Mon. Chem., Bd. IX, p. 62 (1888). Dann PICTET u. KRAMERS, Chem. Centr., 1903, Bd. I, p. 844.

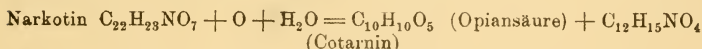
Laudanidin ist mit Laudanin isomer, und zwar ist Laudanin die racemische Form der Base, während das Laudanidin die linksdrehende Modifikation vorstellt [HESSE¹⁾]. Das gleichfalls nach HESSE²⁾ isomere Codamin wurde noch nicht aufgeklärt.

Das Narkotin, welches gleichfalls meist weniger als 1 Proz. des käuflichen Opiums beträgt, wurde schon 1817 von ROBIQUET³⁾ zuerst abgeschieden, und ist gleichfalls eine dem Papavermilchsaft eigentümliche Substanz, da die Angaben über ein Vorkommen in Aconitumknollen⁴⁾ äußerst dubiös sind. Es liegt im Opium zum größten Teil als freie Base vor, die bei der Extraktion des Opiums mit Wasser fast gänzlich zurückbleibt.

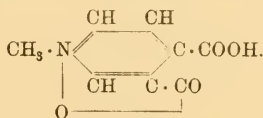
In konzentrierter Schwefelsäure gelöstes Narkotin gibt beim Erwärmen auf Zusatz von FeCl_3 oder NaNO_2 oder etwas HNO_3 dunkelrote Farbenreaktionen, mit Rohrzucker und Schwefelsäure nach WANGERIN⁵⁾ eine blauviolette Färbung. Ein Verfahren zur quantitativen Narkotinbestimmung gab VAN DER WIELEN⁶⁾ an.

Das Narkotin, dessen Formel $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{NO}_7$ MATHIESSEN und FOSTER⁷⁾ bestimmten, ist isomer mit Gnoskopin, einem von T. und A. SMITH⁸⁾ entdeckten Opiumalkaloid, in welches es auch beim Erhitzen mit Essigsäure auf 130° übergeht. Das von HESSE im Opium nachgewiesene Hydrocotarnin ist ein hydrolytisches Spaltungsprodukt des Narkotins, welches daraus neben Opiansäure entsteht. Narkotinjodmethylat mit Alkalien erhitzt, liefert Narcein [ROSER, FREUND und FRANKFORTER, FRANKFORTER und KELLER⁹⁾], welches gleichfalls eine lange gekannte Opiumbase ist.

Die wichtige Spaltung, welche das Narkotin bei verschiedenen Oxydationen erleidet:



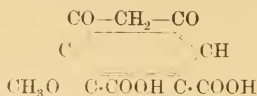
wurde in den grundlegenden Arbeiten WÖHLERS¹⁰⁾ dargelegt. Cotarnin liefert bei der Oxydation die von WÖHLER und ANDERSON entdeckte einbasische Apophyllensäure, die VONGERICHTEN¹¹⁾ als ein betainartiges methyliertes Derivat der Cinchomeronsäure erkannte:



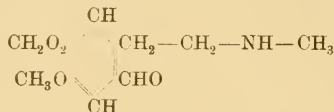
Ein weiteres Oxydationsprodukt des Cotarnins mit KMnO_4 ist die zwei-

1) HESSE, Journ. prakt. Chem., Bd. LXV, p. 42 (1902). — 2) HESSE, Lieb. Ann., Bd. CLIII, p. 53; Suppl.-Bd. VIII, p. 272. — 3) ROBIQUET, Ann. chim. phys. (2), Tome V, p. 83 (1817). — 4) T. u. A. SMITH, Pharm. Journ. Tr. (2), Vol. V, p. 317 („Akonellin“). — 5) WANGERIN, Chem. Centr., 1904, Bd. II, p. 772. — 6) VAN DER WIELEN, Chem. Centr., 1903, Bd. I, p. 938. — 7) MATHIESSEN u. FOSTER, Lieb. Ann., Suppl.-Bd. I, p. 330 (1862); Bd. II, p. 377 (1863). — 8) T. u. A. SMITH, Pharm. Journ. Tr., Vol. IX, p. 82 (1878); Vol. LII, p. 795 (1893). — 9) ROSER, Lieb. Ann., Bd. CCXLVII, p. 167; Ber. chem. Ges., Bd. XXXII, p. 2974; FREUND u. FRANKFORTER, Lieb. Ann., Bd. CCLXXVII, p. 20; FRANKFORTER u. KELLER, Amer. chem. Journ., Vol. XXII, p. 61. — 10) LIEBIG u. WÖHLER, Journ. prakt. Chem., Bd. XXVII, p. 97 (1842); WÖHLER, Pogg. Ann., Bd. LXI, p. 532 (1844); Lieb. Ann., Bd. L, p. 1 (1844). — 11) VONGERICHTEN, Lieb. Ann., Bd. CUX, p. 79 (1881).

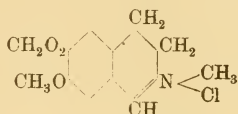
basische Cotarnsäure, welche ROSER¹⁾ als Methyl-Methylen-trioxyphthal-säure ansah:



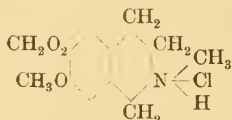
Infolgedessen wird die Konstitution des Cotarnins in folgender Form angenommen:



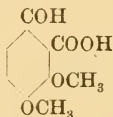
Bei der Salzbildung kommt es zur Formierung des Pyridinringes hieraus z. B.



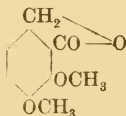
Die Stellung der Methylen- und der Methoxylgruppe wurde noch unbestimmt gelassen. Hydrocotarnin entsteht leicht durch Reduktion aus Cotarninsalzen. Hydrocotarninchlorhydrat entspricht der Form:



Das N-freie Spaltungsstück des Cotarnins, die Opiansäure ist eine Aldehydsäure mit zwei Methoxylgruppen, die mit Natronkalk destilliert Methylvanillin gibt. Sie ist



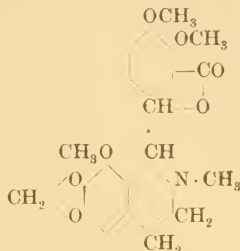
Ein Reduktionsprodukt dieser Säure ist das Mekonin, welches in sehr kleiner Menge natürlich im Opium vorkommt, nach FREUND²⁾ auch in der Hydrastiswurzel zu finden ist. Mekonin ist die laktonartige Verbindung der Form:



welche vom Alkohol der Opiansäure abzuleiten wäre.

1) ROSER, Lieb. Ann., Bd. CCXLIX, p. 156 (1888); Bd. CCLIV, p. 334 (1889). — 2) FREUND, Ber. chem. Ges., Bd. XXII, p. 456 (1889); Lieb. Ann., Bd. CCLXXI, p. 311.

Aus diesen Daten ergibt sich, inwiefern man in der Lage ist, ein Konstitutionsschema des Narkotins zu entwerfen: dazu kommt noch, daß infolge neuerer Arbeiten von FREUND und BECKER¹⁾ auch die Stellung der Methylengruppe und Methoxylgruppe bestimmt wurde. Das vom Hydrastin durch den Mehrgehalt einer Methoxylgruppe verschiedene Narkotin ist:

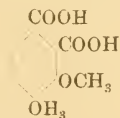


Methoxy-Hydrastin oder Narkotin $C_{22}H_{23}NO_7$.

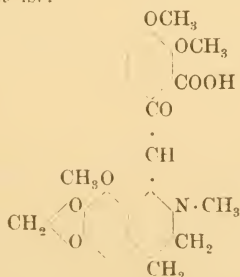
Das natürliche Gnoskopin ist wahrscheinlich mit dem Narkotin stereoisomer.

Über die Konstitution des natürlichen Hydrocotarnins wurde bereits berichtet.

Oxynarkotin $C_{22}H_{23}NO_8$, welches BECKETT und WRIGHT²⁾ im Opium auffanden, besitzt ein Sauerstoffatom mehr als Narkotin und liefert bei der Spaltung und Oxydation Cotarnin und Hemipinsäure:



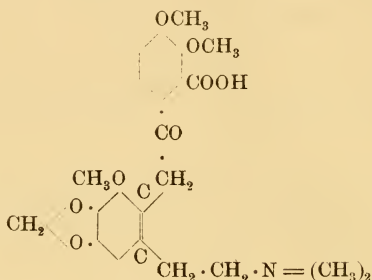
Es ist demnach ein Narkotin, in dem der Opiansäurerest durch einen Hemipinsäurerest ersetzt ist:



Das Narcein, welches durch PELLETIER³⁾ zuerst aus Opium dargestellt wurde, ist in sehr geringer Menge (0,1—0,2 Proz.) in demselben enthalten; WINCKLER⁴⁾ wies Narcein auch in den reifen Mohnkapseln

1) M. FREUND u. F. BECKER, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVI, p. 1521 (1903).
2) BECKETT u. WRIGHT, Journ. chem. soc., Vol. XXIX, p. 461 (1875). — 3) PELLETIER, Ann. chim. phys. (2), Tome L, p. 252 (1832); COUERBE, ibid., p. 337 u. Pogg. Ann., Bd. XXV, p. 502 (1832). — 4) WINCKLER, Repert. Pharm., Bd. LIX, p. 1.

nach. Narceinlösungen geben mit verdünnter Jodlösung eine blaue Reaktion beigemengter Stärke, eine blutrote Färbung mit Chlorwasser und Ammoniak [VOGEL¹⁾], und verschiedene Farbenreaktionen mit Schwefelsäure und Phenolen (Resorcin, Tannin und andere) [WANGERIN²⁾]. Die Zusammensetzung von Narcein ist $C_{23}H_{27}NO_8 + 3H_2O$ ³⁾. ROSER⁴⁾ wies zuerst die Entstehung von Narcein beim Erhitzen von Narkotin-jod-methylat mit Alkalien nach, wofür es einen analogen Fall beim Hydrastin-methyljodid gibt [FREUND und FRANKFORDER⁵⁾]. Es besitzt keine OH-Gruppe; außer den drei nach ZEISEL nachweisbaren Methoxylgruppen hängen zwei weitere CH_3O -Gruppen am Stickstoff [HERZIG und MEYER⁶⁾]. Das Narcein kann deshalb keinen Pyridinring enthalten. FREUND und FRANKFORDER stellen das Narcein durch folgendes Schema dar (worin nur die Stellung der CH_3O -Gruppe in Nachbarschaft der Methylengruppe den neuesten Erfahrungen am Narkotin entsprechend von mir abgeändert wurde).



Eine Reihe noch nicht näher bekannter Opiumbasen seien nur anschließend kurz erwähnt. Über Mekonidin $C_{21}H_{23}NO_4$ und Lanthopin $C_{23}H_{25}NO_4$ berichtete HESSE⁷⁾, Das Cryptopin entdeckten 1857 T. und H. SMITH⁸⁾; es ist nach HESSE $C_{21}H_{23}NO_5$ oder $C_{19}H_{17}NO_3(OCH_3)_2$ und gibt bei der Oxydation mit Permanganat Metahempinsäure. Das Tritopin [KAUDER⁹⁾] $C_{42}H_{54}N_2O_7$ ist vielleicht entstanden zu denken aus zwei Äquivalenten Laudanosin — O. Das Xanthalin $C_{37}H_{36}N_2O_9$ [SMITH¹⁰⁾] ist nicht näher erforscht. Ebenso HESSES Opionin (1885), und die von demselben Forscher¹¹⁾ aus unreinen Papaverinpräparaten abgetrennten Alkaloide Pseudopapaverin $C_{21}H_{21}NO_4$ und Papaveramin $C_{21}H_{25}NO_6$.

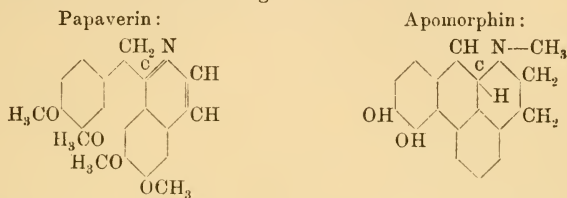
8.

Alkaloide der Morphingruppe.

Die weiteren im Milchsafte des *Papaver somniferum* vorfindlichen Basen leiten sich nicht vom Isochinolin ab, sondern repräsentieren einen

- 1) A. VOGEL, Ber. chem. Ges., Bd. VII, p. 906 (1874). — 2) A. WANGERIN, Chem. Centr., 1903, Bd. I, p. 58. — 3) FREUND u. FRANKFORTER, Lieb. Ann., Bd. CCLXXVII, p. 20 (1893). — 4) ROSER, Lieb. Ann., Bd. CCXLVII, p. 167 (1888). — 5) FREUND u. FRANKFORTER, l. c., 1893; FRANKFORTER, Chem. Centr., 1894, Bd. II, p. 291. — 6) HERZIG u. MEYER, Monatshefte Chem. Bd. XVI, p. 599. — 7) HESSE, Lieb. Ann., Bd. CLIII, p. 47; Suppl.-Bd. VIII, p. 261 (1870). — 8) T. u. H. SMITH, Pharm. Journ. (2), Bd. VIII, p. 595 (1857). — 9) KAUDER, Arch. Pharm., Bd. CCXXVIII, p. 119 (1890). — 10) T. u. H. SMITH, Pharm. Journ. Tr., Vol. LIII, p. 793 (1893). — 11) O. HESSE, Journ. prakt. Chem., Bd. LXVIII, p. 190 (1903).

gesonderten, im Pflanzenreiche bisher nicht wiedergefundenen Typus, welcher sich vor allem im Hauptalkaloid des Opiums, dem Morphin, darbietet. Die Alkaloide der Morphingruppe enthalten einen Phenanthrenkern. Durch die Untersuchungen von PSCHORR¹⁾ und dessen Mitarbeitern ist jetzt der Zusammenhang zwischen den Alkaloiden der Papaveringruppe und der Morphingruppe etwas klarer geworden. Man konnte für das Apomorphin eine Formel aufstellen, welche sich mit der Papaverinformel in Parallele bringen läßt:



Es ist PSCHORR in der Tat bereits gelungen, vom Amino-tetrahydro-N-methyl-Papaverin aus zu einem Phenanthrenderivat zu gelangen.

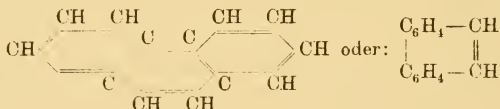
Morphin, dessen Gewinnung aus Opium in den ersten Jahren des 19. Jahrhunderts trotz vielfacher Bemühungen [SÉGUIN²⁾ u. a.], nicht gelang, wurde bekanntlich 1817 durch SERTÜNER³⁾ als die erste Pflanzenbase erkannt und rein dargestellt; es ist aus anderen Pflanzen mit Sicherheit nicht bekannt. BAUDET und ADRIAN⁴⁾ gaben es für *Eschscholtzia californica* an, COMBS⁵⁾ für den Milchsaft von *Argemone mexicana*; doch ist die letztere Angabe schon durch SCHLOTTERBECK⁶⁾ widerlegt, welcher nur Fumarin, angeblich auch Berberin, aus dieser Pflanze gewinnen konnte; dubiös ist auch das angebliche Morphinvorkommen in den Blüten von *Papaver Rhoeas*, noch mehr der natürliche Ursprung eines von LADENBURG⁷⁾ untersuchten morphinhaltigen Präparates, das nach Angaben des Einsenders aus *Humulus Lupulus* stammen sollte.

Die Menge des im Opium vorhandenen Morphins geht in den Handelssorten nicht unter 5 Proz. hinunter, wenn die Ware gut ist, und erhöht sich meist auf 10—14 Proz., ja erhebt sich in sehr alkaloidreichen Sorten bis zu 26 Proz.⁸⁾ Die Base läßt sich sehr einfach durch Extraktion des Opiums mit heißem Wasser und fraktionierte Fällung des Extraktes mit Ammoniak gewinnen. Über die quantitative Bestimmung des Morphins im Handelsopium existiert eine sehr große Literatur, ohne daß jedoch bisher das Problem in ganz befriedigender Weise gelöst wäre. Hier kann nur kurz auf die Arbeiten von FLÜCKIGER, PERGER, GORDIN und PRESCOTT, REICHARD⁹⁾ und anderer Forscher ver-

1) R. PSCHORR, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVII, p. 1926 (1904). — 2) A. SÉGUIN (1804); Ann. de chim., T. XCII, p. 225 (1814). — 3) F. W. SERTÜNER, Gilb. Ann., Bd. LVII, p. 183 (1817); Bd. LIX, p. 50 (1818); Ann. chim. phys. (2), Tome V, p. 21 (1817). Hierzu VOGEL, Schweigg. Journ., Bd. XX, p. 190 (1817); ROBIQUET, Ann. chim. phys. (2); Bd. V, p. 275 (1817). — 4) BAUDET u. ADRIAN, Chem. Centr., 1889, Bd. I, p. 197. — 5) COMBS, Just botan. Jahresber., 1897, Bd. II, p. 5. — 6) SCHLOTTERBECK, Chem. Centr., 1902, Bd. I, p. 1171. — 7) LADENBURG, Ber. chem. Ges., Bd. XIX, p. 783 (1886). — 8) Vgl. CLEAVER, Arch. Pharm., Bd. CCXIII, p. 177 (1878); TEEGARTEN, Pharm. Ztg. Rußland, 1882, p. 747. — 9) FLÜCKIGER, Zeitschr. allg. österr. Apothek.-Ver., 1879, p. 337; A. PETIT, Journ. pharm. chim. (4); Tome XXIX, p. 159 (1879); YVON, ibid., p. 332; PERGER, Journ. prakt. Chem., Bd. XXIX, p. 97 (1884); GORDIN u. PRE-

wiesen werden, die bei Ausmittlung einer für künftige physiologische Studien über Morphin tauglichen Methode nach verschiedenen Richtungen hin Anregung bieten. Das Morphin, eine starke Base, deren Salze in Wasser leicht löslich sind, reduziert Silberlösung und andere reduzierbare Stoffe, worauf viele qualitative Morphinproben beruhen, auf die unmöglich ausführlich hier eingegangen werden kann. Morphin gibt eine Farbenreaktion mit Schwefelsäure und Ammoniummolybdat [FRÖHDE, NAGELVOORT¹⁾]; Violettfärbung nach Erwärmen mit konzentrierter H_2SO_4 , Zufügen eines Kriställchens Eisenvitriols und Zufügung von Ammoniak [JORISSEN²⁾]; mit einigen Tropfen H_2SO_4 und Kaliumarsenat verriebenes Morphin ergibt, wenn man zur Probe etwas Wasser zufügt und mit Chloroform ausschüttelt, eine Violettfärbung des Chloroforms [DONATH³⁾]; schwefelsaure Morphinlösung mit Bleisuperoxyd geschüttelt erzeugt eine Rosafärbung [FLEURY⁴⁾]; auch mit Schwefelsäure und Titansäureanhydrid oder Vanadinsäure gibt Morphin Farbenreaktionen [REICHARD⁵⁾]. Ferner wurden zum Morphinumnachweise verwendet Formalin + H_2SO_4 [MARQUIS und KOBERT⁶⁾] und Formaldoxim [REICHARD⁷⁾]. Bekannte Morphinreaktionen sind schließlich die Blaufärbung von konzentrierteren Morphinsalzlösungen mit neutralem Eisenchlorid und die schöne rotviolette Reaktion einer Lösung von Morphin in konzentrierter H_2SO_4 mit Salpetersäure⁸⁾. Zu mikrochemischen Zwecken scheint von diesen Reaktionen noch keine in Verwendung gekommen zu sein; es diente nur die Fällung mit Jodjodkaliumlösung zum allgemeinen Nachweise der Papaveraikaloide.

Morphin hat die Zusammensetzung $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ [LAURENT⁹⁾]. Bei der Destillation von Morphin mit Zinkstaub liefert es, wie VON GERICHTEN und SCHRÖTTER¹⁰⁾ zuerst fanden, viel Phenanthren, ferner Pyrrol, Pyridin, Chinolin. Das stickstofffreie Phenanthren hat die Struktur:



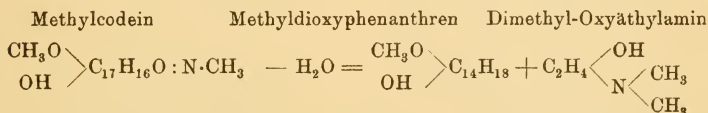
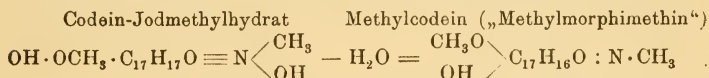
Gleichzeitig machte GRIMAU¹¹⁾ die Entdeckung, daß das Morphin als Phenol aufzufassen sei und ein Morphinmethyläther in dem natürlichen Opiumalkaloid Codein zu erblicken sei.

COTT, Arch. Pharm., Bd. CCXXXVII, p. 380 (1899); MERCK, Jahresbericht 1901, p. 1; C. REICHARD, Chem.-Ztg., Bd. XXIV, p. 1061; Bd. XXV, p. 816, 328 (1901); DIETERICH, Zeitschr. analyt. Chem., Bd. XXIX, p. 484 (1890).

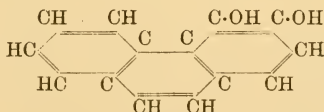
1) FRÖHDE, Zeitschr. analyt. Chem., Bd. V, p. 214; NAGELVOORT, Arch. Pharm., Bd. CCIX, p. 249 (1876); G. BRUYLANTS, Chem. Centr., 1895, Bd. I, p. 1043. — 2) A. JORISSEN, Just bot. Jahresber., 1880, Bd. I, p. 350. — 3) DONATH, Journ. prakt. Chem., Bd. XXXIII, p. 563 (1886); C. REICHARD, Chem.-Ztg., Bd. XXVIII, p. 1102 (1904). — 4) FLEURY, Chem. Centr., 1901, Bd. II, p. 1370. — 5) C. REICHARD, Zeitschr. analyt. Chem., Bd. XLII, p. 95 (1903). — 6) MARQUIS, Chem. Centr., 1897, Bd. I, p. 249; R. KOBERT, ibid., 1899, Bd. II, p. 149. — 7) C. REICHARD, Pharm. Ztg., Bd. XLIX, p. 523 (1904). — 8) Weitere Angaben über Morphinreaktionen vgl. FRESENIUS, Anleitung z. qualitat. Analyse, 16. Aufl. (1895), p. 567 ff. — 9) LAURENT, Journ. de pharm. (3), Vol. XIV, p. 302. — 10) E. VON GERICHTEN u. K. SCHRÖTTER, Lieb. Ann., Bd. CCX, p. 396 (1881); Ber. chem. Ges., Bd. XV, p. 1487, 2179 (1882). — 11) E. GRIMAU, Compt. rend., Tome XCII, p. 1140; Tome XCIII, p. 67 (1881); DOTT, HESSE, Pharm. Journ. Tr., 1882, p. 1009 u. 1029.

Das dem Papavermilchsafte gleichfalls völlig eigentümliche Codein, durch ROBIQUET¹⁾ zuerst dargestellt, dann durch ANDERSON²⁾ studiert, macht 0,3—2,0 Proz. des Handelsopiums aus, und ist vom Morphin im Opiumwasserextrakt dadurch trennbar, daß Ammoniak nur das Morphin fällt. Im übrigen teilt es die meisten Farbenreaktionen des Morphins. Ein Bestimmungsverfahren für den Codeingehalt des Opium gab VAN DER WIELEN³⁾ an. Die Formel des Codeins: $C_{18}H_{21}NO_3$ stellte GERHARDT⁴⁾ fest. MATTHIESSEN und WRIGHT⁵⁾ erhielten zuerst aus einem chlorierten Codein beim Erhitzen mit HCl Chlormethyl und Apomorphin; definitiv wurde der Charakter des Codein als Methoxy-Morphin durch die gelungene Methylierung des Morphins und Codeinsynthese von GRIMAUZ erwiesen.

Codein-Jodmethylat gibt, mit Ag_2O gekocht, Codeinmethylhydrat, eine Ammoniumbase; letztere ergibt, mit KOH gekocht, unter Wasserabspaltung ein Methylcodein. Dieses Methylcodein liefert wieder mit HCl erhitzt, ein N-freies Spaltungsstück und ein stickstoffhaltiges Spaltungsstück: Methyldioxyphenanthren und Dimethyloxäthylamin⁶⁾:



Man bezeichnet das Dioxyphenanthren, dem in der Morphinstruktur große Bedeutung zukommt, als „Morphol“⁷⁾. Mit Chromsäure oxydiert, gibt es Morpholchinon, welches bei der Oxydation mit $KMnO_4$ Phthalsäure liefert; außerdem liefert Morphin in der Kalischmelze Protokatechusäure [BARTH und WEIDEL⁸⁾]. Deswegen und im Zusammenhange mit der Farbstoffnatur des Morpholchinons wird von VONGERICHTEN eine Stellung der beiden OH-Gruppen in Orthostellung dem chromophoren Kern möglichst angenähert angenommen („Alizarinstellung“). Nach den Synthesen von PSCHORR⁹⁾ wäre Morphol:



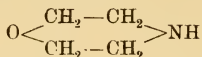
Die Verbindung des Dimethyl-Oxyäthylamins mit dem Phenanthrenkern ist nach KNORR¹⁰⁾ wahrscheinlich eine ätherartige, durch den Sauerstoff des Amins vermittelte, so daß die Morphinformel als

1) ROBIQUET, Ann. chim. phys. (2), Tome LI, p. 225 (1832). — 2) TH. ANDERSON, Lieb. Ann., Bd. LXXVII, p. 341 (1851). — 3) VAN DER WIELEN, Chem. Centr., 1903, Bd. I, p. 938. — 4) GERHARDT, Ann. chim. phys. (3), Tome VII, p. 253 (1843). — 5) MATTHIESSEN u. WRIGHT, Lieb. Ann., Suppl.-Bd. VII, p. 364 (1869). — 6) Vgl. VONGERICHTEN u. SCHRÖTTER, l. c.; VONGERICHTEN u. FISCHER, Ber. chem. Ges., Bd. XIX, p. 794 (1886); KNORR, ibid., Bd. XXII, p. 1113 (1889); Bd. XXVII, p. 1147 (1894). — 7) VONGERICHTEN, Ber. chem. Ges., Bd. XXX, p. 2439 (1897). — 8) BARTH u. WEIDEL, Monatshefte Chem., Bd. IV, p. 700 (1883). — 9) PSCHORR, Ber. chem. Ges., Bd. XXXV, p. 4412 (1902); Bd. XXXIII, p. 1810 (1900). — 10) KNORR, Ber. chem. Ges., Bd. XXII, p. 1117 (1889).

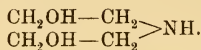


anzuschreiben wäre.

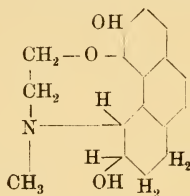
Den darin angenommenen Ring



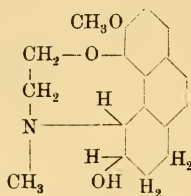
nennt man Morpholinring. Morpholin ist demnach ein inneres Anhydrid des Diäthanolamins:



Morpholin, welches auch künstlich dargestellt werden konnte, hat Eigenschaften, welche sehr an das Piperidin erinnern [KNORR¹⁾]. Als das wahrscheinlichste Strukturschema des Morphins und Codeins ist nach KNORR²⁾ folgendes anzunehmen:



Morphin



Codein

Bemerkt sei, daß die physiologische Wirkung des Morphins nach VAHLEN³⁾ an dem Phenanthren-Spaltungsteil des Morphins hängt. Das Isomorphin, welches man aus Brommorphin bei der Zersetzung desselben mit Wasser erhielt⁴⁾ wurde im Opium nicht gefunden. Das pharmakologisch wichtige Apomorphin $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{NO}_2$, welches aus Morphin bei der Einwirkung verschiedener Wasser entziehender Agentien gebildet werden kann, ist nach neuen Untersuchungen von PSCHORR und VONGERICHTEN⁵⁾ nicht einfach als durch Wasserabspaltung entstehend zu denken, sondern entsteht wohl durch tiefer greifende Umgestaltung der Morphinstruktur.

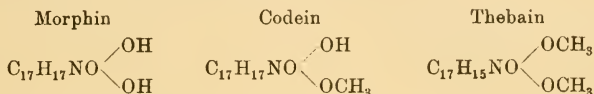
Pseudomorphin, eine von PELLETIER und THIBOUMÉRY⁶⁾ im Opium zuerst gefundene, nur in sehr kleiner Menge im Papavermilchsaft vorhandene Base, ist nach HESSE⁷⁾ identisch mit Oxymorphin, welches durch Oxydation des Morphins entstehen könnte nach der Gleichung: $2 \text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{NO}_3 + \text{O} = \text{H}_2\text{O} + \text{C}_{34}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_6$. Doch ist aus ganz reinem Morphin diese Base noch nicht künstlich darstellbar gewesen.

Thebain, entdeckt im Opium 1835 durch PELLETIER und THIBOUMÉRY⁸⁾, bildet 0,2—2 Proz. des Handelsopiums; seine Entdecker, die

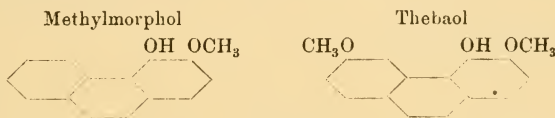
1) KNORR, Ber. chem. Ges., Bd. XXX, p. 918; Bd. XXXII, p. 732, 736, 742 (1899); Lieb. Ann., Bd. CCCI, p. 1 (1898); Bd. CCCVII, p. 171. — 2) KNORR, Ber. chem. Ges., Bd. XXXII, p. 747 (1899); Bd. XXXVI, p. 3080 (1903). — 3) E. VAHLEN, Arch. exp. Pathol., Bd. L, p. 123 (1903). — 4) Vgl. SCHRYVER u. LEES, Proc. chem. Soc., Vol. XVII, p. 54 (1901). — 5) PSCHORR, JAECKEL u. FECHT, Ber. chem. Ges., Bd. XXXV, p. 4377 (1902); VONGERICHTEN u. MÜLLER, ibid., Bd. XXXVI, p. 1590 (1903). — 6) PELLETIER u. THIBOUMÉRY, Journ. pharm. (2), Vol. XXI, p. 569 (1835). — 7) O. HESSE, Lieb. Ann., Bd. CXXI, p. 87 (1867); Suppl.-Bd. VIII, p. 267 (1871); POLSTORFF, Ber. chem. Ges., Bd. XIX, p. 1760. — 8) PELLETIER u. THIBOUMÉRY, Lieb. Ann., Bd. XVI, p. 38 (1835).

es für ein Isomeres des Morphins hielten, nannten es „Paramorphin“, COUERBE¹⁾ gab ihm den Namen Thebain, ANDERSON²⁾ ermittelte seine Zusammensetzung $C_{19}H_{21}NO_3$. Zu seiner Isolierung wird die Unlöslichkeit des Alkaloides in überschüssiger Kalkmilch benützt.

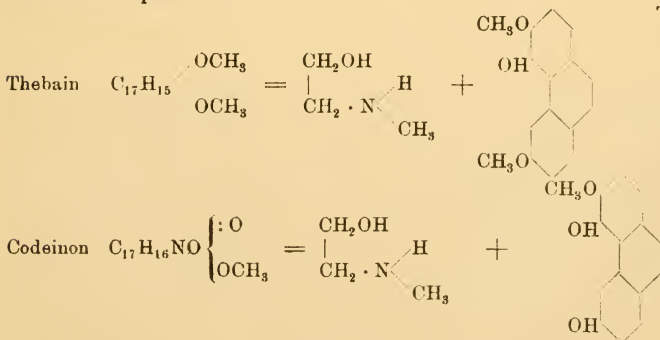
Wenn Thebain mit Essigsäureanhydrid gekocht wird, so liefert es analog dem Codein ein stickstoffreies Spaltungsprodukt, das Acetyl-derivat des „Thebaols“ und ein Amin: Methyl-Oxäthylamin [FREUND³⁾]. Thebainjodmethylat ergibt Acetylthebaol und Dimethyl-Oxäthylamin. Wie FREUND nachwies, ist das Thebaol ein dimethyliertes Tri-Oxyphenanthren, und Morphin, Codein und Thebain stehen nach ROSER und HOWARD in folgender naher Beziehung:



Durch die Synthesen PSCHORR⁴⁾ ist der Nachweis erbracht worden, daß Methylmorphol (das aus dem Codein stammende), und Thebaol (das aus dem Thebain stammende N-freie Phenanthrenspaltungsstück) folgendem Schema entsprechen:



Die Tatsache, daß Thebain direkt spaltbar ist, unter Bildung eines Trioxyphenanthrenderivates: das Codein aber nur auf dem Umwege einer Überführung in ein Methylderivat („Morphithetin“) wird von FREUND dadurch erklärt, daß Codein und Morphin von einem Tetrahydro-, Thebain aber von einem Dihydrophenanthren abstammen. KNORR⁵⁾ hat nun gefunden, daß ein Oxydationsprodukt des Codeins, das Codeinon $C_{13}H_{19}NO_3$ ganz analog dem Thebain direkt in Aethanolmethylamin und Phenanthrenderivat spaltbar ist:



1) J. P. COUERBE, Ann. chim. phys. (2), Tome LIX, p. 153 (1835). — 2) ANDERSON, Lieb. Ann., Bd. LXXXVI, p. 186. — 3) M. FREUND, Ber. chem. Ges., Bd. XXX, p. 1357 (1897); Bd. XXXII, p. 176 (1899). — 4) PSCHORR, Ber. chem. Ges., Bd. XXXV, p. 4412 (1902); Bd. XXXIII, p. 1810 (1900). — 5) L. KNORR, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVI, p. 3074 (1903).

Aus dem Methoxy-Dioxyphenanthren aus Codeinon konnte Methylthebaol gewonnen werden, weswegen es die gleiche Struktur haben muß, wie das Thebaol, welches dasselbe Methylthebaol liefert. Daraus schloß KNORR, daß Codeinon und Thebain sich nur dadurch unterscheiden, daß eine Gruppe $\text{CO} \cdot \text{CH}$ im Codeinon gegen den Komplex $\text{C} \cdot \text{OCH}_3 : \text{C}$ im Thebain vertauscht ist: d. h. das Thebain ist der Methyläther der Enolform des ketonartigen Codeinons.

Die Physiologie der Papaveralkaloide ist noch sehr wenig bearbeitet. Einige Versuche, auf die bereits gelegentlich hingewiesen wurde, verdanken wir CLAUTRIAU¹⁾. Dieser Forscher unternahm es, durch wiederholte Bestimmungen des Alkaloidgehaltes in den Geweben der reifenden Mohnkapsel die Abnahme der Gesamtalkaloide in der Frucht während der Samenreife festzustellen. Dieses Ergebnis ist jedoch nach keiner Richtung hin zu verwerten, und sagt weder aus, daß das stickstoffhaltige Material der Opiumbasen bei der Eiweißbildung in den reifenden Samen Verwendung findet (dazu ist es kaum ausreichend); noch daß die Alkaloide keine andere bestimmte Rolle im Stoffwechsel erfüllen. Die Meinung CLAUTRIAU'S und ERRERAS, daß die Lokalisation in dem Milchsafsystem und in den peripheren Geweben für eine biologische Bedeutung als Schutzstoffe spricht, ist gewiß beachtenswert; doch läßt sie die Frage nach der chemischen Bedeutung dieser Substanzen im Stoffwechsel gänzlich unberührt.

Achtundvierzigstes Kapitel: Indolderivate im pflanzlichen Stoffwechsel.

Vom Indol oder Benzopyrrol



ableitbare Substanzen sind im Pflanzenreiche sehr weit verbreitet. Da wir heute wissen, daß bei Spaltungen von Eiweißstoffen Derivate des Indols ganz allgemein aufzutreten pflegen, vor allem die bei der Eiweißhydrolyse selbst nachgewiesene Skatolaminoessigsäure, ferner Indol und Skatol bei der Kalischmelze von Eiweißsubstanzen; da endlich bei der bakteriellen Eiweißfäulnis ebenfalls Indol und Skatol auftreten, so liegt es nahe für diese Pflanzenstoffe, an einen Ursprung aus Eiweißspaltungsprodukten zu denken. Es ist jedoch nicht aufgehellt, warum Indolderivate in manchen Fällen reichlich als Stoffwechselprodukte erscheinen, in anderen aber nicht. Übrigens ist es auch nicht ausgeschlossen, daß der Benzopyrrolring noch auf andere Weise als im Komplex der Eiweißbildungsvorgänge im Pflanzenorganismus erzeugt wird.

Der Benzolring ist im Indol und dessen Derivaten viel fester und weniger reaktionsfähig als der Pyrrolring. Schon die Indolsynthese von

1) CLAUTRIAU, Bull. Soc. Belg. Microscop., Tom. XVIII (1894).

BAEYER und EMMERLING¹⁾ aus o-Nitrozimmtsäure, welche beim Schmelzen mit Kali Indol liefert, zeigte einen Zusammenhang des Indols mit aromatischen (Ortho-)Aminosäuren an. Ebenso bildet die bekannte HEUMANNSCHE Synthese des Indigotin aus Phenylglycin der Anilidoessigsäure ein Beispiel, wie aromatische Aminosäuren in Indolderivate übergehen können²⁾.

Physiologische Anwendungen einschlägiger Tatsachen ließen sich jedoch noch nicht machen. Von biochemischem Interesse ist andererseits die Beziehung des Indols und seiner Alkylderivate zum Chinolin. Indol gibt, ähnlich wie Pyrrol beim Erhitzen mit Alkyljodiden Pyridin liefert, unter den gleichen Verhältnissen Chinolinderivate.

Vor kurzem konnte nun ELLINGER³⁾ zeigen, daß verfüttertes Tryptophan im Tierorganismus in Kynurensäure oder γ -Oxy- β -Chinolinkarbonsäure übergeht, womit eine wichtige Direktive dafür gegeben wird, wie man sich die Bildung von Chinolinderivaten in der Pflanzenzelle zu denken hat.

Das Indol ist eine mit den Wasserdämpfen flüchtige Substanz von eigentümlichem fäkalartigen Geruche und schwach basischen Eigenschaften. Seine Dämpfe und Lösungen färben einen mit Salzsäure befeuchteten Holzspan kirschrot.

Indol selbst wird von vielen Bakterien auf eiweißhaltigem Nährsubstrate reichlich gebildet. Da sehr häufig gleichzeitig salpetrige Säure aus vorhandenen Nitraten produziert wird, ist die Indolbildung durch Schwefelsäurezusatz zu der Kulturflüssigkeit an der roten Nitroso-Indolreaktion leicht zu erkennen. Diese Reaktion wurde zuerst bei *Vibrio cholerae asiaticae* durch POEHL, BUJWID, DUNHAM, ALI-COHEN⁴⁾ aufgefunden, sodann von PETRI⁵⁾ studiert. SALKOWSKI⁶⁾ zeigte zuerst, daß diese als „Choleraerotreaktion“ bezeichnete Eigentümlichkeit nichts anderes ist, als die schon von NENCKI⁷⁾ 1875 beschriebene Nitroso-Indolreaktion, und daß sie auf der gleichzeitigen Gegenwart von salpetriger Säure und Indol in den Kulturen beruht. Den Farbstoff, welcher bei der Choleraerotreaktion entsteht, hat BRIEGER⁸⁾ genauer untersucht und gezeigt, daß dieses violette Pigment bei der Reduktion mit Zinkstaub Indol liefert. Übrigens wurde späterhin eine große Zahl anderer Bakterien als Indolbildner bekannt; so werden in der Zusammenstellung bei FLÜGGE⁹⁾ der *Bacillus* der Kaninchenseptikämie, *Bacillus Marsiliensis* Rietsch-Jobert, *Bacillus mustelae septicus*, *Bac. coli communis* und *icterogenes* namhaft gemacht. Nach MORRIS¹⁰⁾ sind starke Indolbildner *Bac. murisepticus*, *Bact. coli anindolicum*, schwächere *pyocyaneus*, *typhi* und andere, nach

1) A. v. BAEYER u. A. EMMERLING, Ber. chem. Ges., Bd. II, p. 679 (1869).

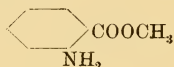
2) HEUMANN, Ber. chem. Ges., Bd. XXIII, p. 3043 (1890); W. HENTSCHEL, Journ. prakt. Chem., Bd. LVII, p. 198 (1898). Darstellung von Indol aus Indoxyl; VORLÄNDER u. APELT, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVII, p. 1134 (1904); D. VORLÄNDER, Ber. chem. Ges., Bd. XXXV, p. 1683 (1902), *ibid.*, p. 1699. Über die interessante Geschichte der Indolsynthesen vgl. die Darstellung des Begründers derselben: A. v. BAEYER, Ber. chem. Ges., Bd. XXXIII (III), Anlage IV, p. LI (1900). — 3) A. ELLINGER, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVII, p. 1801 (1904). — 4) O. BUJWID, Zeitschr. Hyg. Bd. II, p. 52 (1887); E. K. DUNHAM, *ibid.*, p. 337; CH. ALI-COHEN, Chem. Centr., 1887, p. 1259. — 5) R. J. PETRI, Chem. Centr., 1890, Bd. I, p. 809. — 6) E. SALKOWSKI, Virch. Arch., Bd. C, p. 366; Chem. Centr., 1888, Bd. I, p. 123. — 7) NENCKI, Ber. chem. Ges., Bd. VIII, p. 727 (1875). — 8) BRIEGER, Deutsche med. Wochenschr., 1887, p. 303, 469. Zur Choleraerotreaktion auch L. SPIEGEL, Chemik.-Ztg., Bd. XVII, p. 1563 (1893); BEIJERINCK, Centr. Bakter., Bd. XII, p. 715 (1892). — 9) FLÜGGE, Die Mikroorganismen, 3. Auflage, Bd. II, p. 406, 405, 365, 373 (1896). — 10) M. MORRIS, Arch. Hyg., Bd. XX, p. 304 (1897).

JONES¹⁾ auch *Bac. carotovorus*. Zum Nachweise des Indols wird zweckmäßig nach MORRIS der Kulturflüssigkeit etwas Kaliumnitrit vor dem Schwefelsäurezusatz zugefügt. Bemerkenswert ist, daß bei Gegenwart von Zucker die Indolproduktion nach mehrfachen Angaben unterbleibt [KRUSE, GORINI, SMITH²⁾].

Es ist zu untersuchen, ob die gesamte gebildete Indolmenge einfach stets auf Kosten der aus Eiweiß hydrolytisch abgespaltenen Skatolaminoessigsäure gebildet wird, oder ob wenigstens in manchen Fällen andere Indolsynthesen stattfinden können.

Bei Phanerogamen ist das Vorkommen von Indol in den flüchtigen Riechstoffen mancher Blüten konstatiert worden. Nach A. HESSE³⁾ soll im Jasminblütenöl 2,5 Proz. Indol enthalten sein; auch das Orangenblütenöl wurde indolhaltig gefunden.

Zur Isolierung des Indols wurde hier die Herstellung der aus Methylalkohol kristallisierbaren Natriumbisulfitverbindung des Indols benutzt; hierin verhält sich Indol wie ein Aldehyd. VERSCHAFFELT⁴⁾ empfahl zum Indolnachweis die von GNEZDA⁵⁾ aufgefundene Indolreaktion: Schmelzen der Probe mit Oxalsäure, wobei im Falle von Indolgegenwart ein rotes Sublimat erhalten wird. Nach VERSCHAFFELT tritt schon bei gewöhnlicher Temperatur eine rosenrote Färbung von konzentrierter Oxalsäurelösung durch Indol- oder Skatoldämpfe ein. BORZI⁶⁾ wies durch die gleiche Reaktion Indol in den Blüten von *Visnea Mocanera* L. nach. Andere Fälle dürften wohl noch gefunden werden. Ferner besitzen die Blätter der Rubiacee *Paederia foetida* L. intensiven Fäkalgeruch. Nach BOORSMA⁷⁾ dürfte es sich hier um Indolproduktion handeln. Von Interesse ist das gemeinsame Vorkommen des Indols bei *Jasminum* und *Citrus* mit Anthranilsäuremethylester:



welcher, wie das Indol, ein Spaltungsprodukt des Indigotins darstellt. Vielleicht haben beide Substanzen einen gemeinsamen Ursprung in Indolkernen von Eiweißsubstanzen. Nach HESSE⁸⁾ soll jedoch in frisch extrahiertem Öl das Indol ganz fehlen und erst in den abgeflückten Blüten sich entwickeln, was noch näher zu verfolgen bleibt.

Das β -Methylderivat des Indols, das Skatol: $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \diagup \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{NH} \end{array} \text{CH}$,

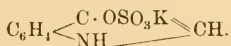
welches als Produkt verschiedener Eiweißspaltungen erhalten wird, namentlich in dem hydrolytisch aus Protein abspaltbaren Kern der Skatolaminoessigsäure oder des Tryptophans vorliegt, kennt man als nativen Pflanzenstoff aus dem Holze der javanischen *Celtis reticulosa* Miq., aus dem es in einer Quantität von weniger als 1 Proz., ohne Beimengung

1) L. R. JONES, *Centr. Bakt.* (II), Bd. VII, p. 65 (1901). — 2) KRUSE, *Zeitschr. Hyg.*, Bd. XVII; p. 48; GORINI, *Centr. Bakt.*, Bd. XIII; TH. SMITH, *Journ. exp. med.*, 1897. — 3) A. HESSE, *Ber. chem. Ges.*, Bd. XXXII, p. 2611 (1899). — 4) E. VERSCHAFFELT, *Recueil trav. botan. Néerl.*, No. 1 (1904). — 5) J. GNEZDA, *Compt. rend.*, Tome CXXVIII, p. 1584 (1899). Eine andere Reaktion gibt noch HERVIEUX an: *Compt. rend. soc. biol.*, Tome LVI p. 623 (1904). — 6) A. BORZI, *Atti accad. Linc. Roma* (5), Vol. XIII (I), p. 372 (1904). — 7) BOORSMA, *Mededel. s'Lands Plantentuin*, Vol. XXXI (1900). — 8) HESSE, *Ber. chem. Ges.*, Bd. XXXIII, p. 1590 (1900). Vgl. hierzu ERDMANN, *ibid.*, Bd. XXXIV, p. 2281 (1901).

von Indol, erhalten wird [DUNSTAN¹⁾]. Die Bildung des Skatols in diesem Falle ist noch nicht aufgeklärt. Skatol hat einen bedeutend höheren Schmelzpunkt als Indol (95°) und besitzt intensiv fäkalartigen Geruch.

Der aus Pflanzen am häufigsten erhältliche Abkömmling des Indols ist der bekannte blaue Indigofarbstoff oder das Indigotin, welches seit den ältesten Kulturepochen aus *Isatis tinctoria*, mehreren Indigoferarten hergestellt wurde, und erst in jüngster Zeit in großem Maßstabe auf synthetischem Wege hergestellt werden konnte.

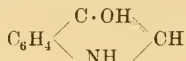
Das Indigotin wurde bereits in den Händen der älteren Untersucher, unter denen besonders CHEVREUL²⁾ hervorragt, eine wichtige Quelle für Fortschritte in der Kohlenstoffchemie: von ihm ausgehend, lernte man die Pikrinsäure kennen³⁾, sowie das Anilin und die Anthranilsäure [UNVERDORBEN, FRITZSCHE⁴⁾]. Schon CHEVREUL erkannte, daß das Indigotin in den Pflanzen nicht vorgebildet ist, sondern sich aus ungefärbten Pflanzensubstanzen unter der Einwirkung des Luftsauerstoffes bilde; andererseits war der Übergang des Indigotins in ungefärbte Produkte durch Reduktion schon von VAUQUELIN studiert worden. Man kam so zu der Meinung, daß Indigo in den Pflanzen „im Minimum der Oxydation“ vorliege, als „Indigweiß“. SCHUNCK⁵⁾ machte zuerst darauf aufmerksam, daß die Stammsubstanz des pflanzlichen Indigotin glykosidische Natur besitzt. Er nannte diese Substanz Indikan, und lehrte, daß dieselbe durch verdünnte Säuren und Enzyme leicht in Zucker („Indiglucin“) und Indigblau gespalten werde. Schon 1825 hatte BRACONNOT⁶⁾ bekannt gemacht, daß im menschlichen Harn blaue Farbstoffniederschläge auftreten können, und hatte den Namen „Cyanurin“ für diesen Stoff eingeführt. SCHUNCK⁷⁾ zeigte, daß der Harn bei der Fällung mit Bleiessig und Ammoniak oft Niederschläge liefert, die, mit Salzsäure behandelt, Indigotin ergeben. Die Substanz wurde als „Harnindikan“ bezeichnet. Erst BAUMANN⁸⁾ erkannte, daß das Pflanzenindikan vom Harnindikan verschieden ist, indem das letztere kein Glykosid darstellt, sondern indoxylsulfosaures Kali ist:



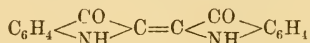
1) R. DUNSTAN, Proc. Roy. Soc. London, Vol. XLVI, p. 211 (1890); Chem. News, Vol. LIX, p. 291 (1889). Das von BOES (Pharm. Ztg., Bd. XLVII, p. 131 [1902]) beobachtete Vorkommen von Indol im Melassesteer ist wohl nicht auf vorgebildetes Indol zu beziehen. — 2) CHEVREUL, Ann. de chim., Tome LXVI, p. 1 (1808); Tome LXVIII, p. 284 (1808); Tome LXXII, p. 113 (1809); Gilb. Ann., Bd. XLII, p. 315 (1812). Ferner: MARCHAND, Crells Ann., 1790, Bd. II, p. 317; HEINRICH, Gilb. Ann., Bd. XLII, p. 328 (1812). Später DUMAS, Compt. rend., Tome III, p. 743 (1836); Ann. chim. phys. (2), Tome LXIII, p. 265 (1836); ERDMANN, Journ. prakt. Chem., Bd. XIX, p. 321 (1840); Bd. XXII, p. 257; Bd. XXIV, p. 1 (1841). — 3) J. LIEBIG, Ann. chim. phys. (2), Tome XXXV, p. 72 (1827); Schweigg. Journ., Bd. XLIX, p. 373 (1827); Pogg. Ann., Bd. XIII, p. 191 (1828); DUMAS, Ann. chim. phys. (3), Tome II, p. 204 (1841); ferner LIEBIG, Ann. chim. phys. (2), Tome XXXV, p. 269 (1827); BERZELIUS, ibid., Tome XXXVI, p. 310 (1827); Pogg. Ann., Bd. X, p. 105 (1827). — 4) J. FRITZSCHE, Journ. prakt. Chem., Bd. XX, p. 453 (1840); Bd. XXIII, p. 67 (1841); Lieb. Ann., Bd. XXXIX, p. 76 (1841). — 5) E. SCHUNCK, Journ. prakt. Chem., Bd. LXVI, p. 321, Bd. LXXIII, p. 268; Bd. LXXXIV, p. 99; Bd. LXXXV, p. 376. — 6) H. BRACONNOT, Ann. chim. phys. (2), Tome XXIX, p. 252 (1825). — 7) SCHUNCK, Phil. Mag. (4), Vol. XIV, p. 283; HOPPE-SEYLER, Virch. Arch., Bd. XXVII, p. 388 (1863). — 8) E. BAUMANN, Pflüg. Arch., Bd. XIII, p. 291; Zeitschr. physiol. Chem., Bd. I, p. 60.

Man weist die Indoxylschwefelsäure im Harn dadurch nach, daß die mit Salzsäure angesäuerte Probe mit Chloroform und Chlorkalk versetzt wird; der durch Oxydation des Indoxyl gebildete blaue Farbstoff ist in der Chloroformschicht der Probe nach Schütteln und Absitzenlassen derselben gelöst.

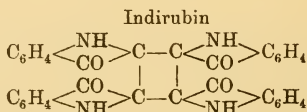
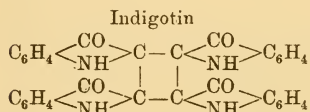
BAUMANN und TIEMANN¹⁾ gelang es an dem Indoxyl aus Harn zuerst seine Struktur als β -Oxy-Indol:



zu bestimmen, und sie gingen daran, auf Grund dieser Fortschritte die Konstitution des Indigotins festzustellen. Indoxyl, welches durch VORLÄNDER und DRESCHER²⁾ auch kristallisiert erhalten wurde, geht in saurer und alkalischer Lösung durch den Luftsauerstoff leicht in einen blauen Farbstoff über, den man bisher einfach mit Indigotin identifiziert hatte. MAILLARD³⁾ konnte jedoch vor nicht langer Zeit zeigen, daß der zunächst durch die Oxydation des Indoxyls in der bekannten Harnindikanprobe entstehende Farbstoff in Chloroform besser löslich ist als Indigotin. Bleibt die mit etwas Salzsäure versetzte Lösung stehen, so wird die Lösung allmählich violett und rot. MAILLARD nimmt an, daß aus Indoxyl zunächst das blaue, sehr unbeständige Hemiindigotin entsteht, dem die bisher dem Indigofarbstoffe zugeschriebene Doppelformel $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$ oder:



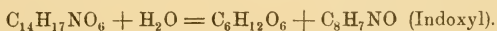
zukommt. Das Hemiindigotin geht nach MAILLARD in sauren Lösungsmitteln langsam in Indirubin, einen bereits von CHEVREUL im Handelsindigo entdeckten Begleitfarbstoff des Indigotins über, während es in alkalischen Lösungen rasch das dem Indirubin isomere Indigotin, den blauen Farbstoff übergeht. Wahrscheinlich ist die dem Indirubin und Indigotin entsprechende Formel $\text{C}_{32}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_4$, die auch durch die kryoskopischen Bestimmungen von VAUBEL⁴⁾ bestätigt wird, in der Weise strukturell aufzufassen, daß dem Indigotin die „parallele Formel“ und dem Indirubin die „symmetrische Formel“ zuzuschreiben ist;



Der Theorie nach wären 9 solcher Verbindungen möglich; davon sind aber nur zwei bekannt. Wir wissen nun heute, daß auch die pflanzlichen Indigotin liefernden Stoffe Indoxylverbindungen sind. Schon 1879 gab E. SCHUNCK und ROEMER⁵⁾ in Änderung früherer Ansichten zu,

1) E. BAUMANN u. TIEMANN, Ber. chem. Ges., Bd. XII, p. 1098, 1192 (1879). — 2) D. VORLÄNDER u. B. DRESCHER, Ber. chem. Ges., Bd. XXXV, p. 1701 (1902). — 3) L. C. MAILLARD, Bull. soc. chim., Tome XXIX, p. 535, 755 (1903); Thèse Paris, 1903. Compt. rend. soc. biol., Tome LV, p. 695, 777, 1472 (1903); Compt. rend., Tome CXXXII, p. 990 (1901); Tome CXXXIV, p. 470 (1902). Auch CH. PORCHER u. CH. HERVIEUX, Compt. rend. soc. biol., Bd. LV, p. 755, 862 (1903). — 4) VAUBEL, Chem. Centr., 1902, Bd. I, p. 936. Auch A. BNZ, *ibid.*, p. 1301. — 5) E. SCHUNCK u. H. ROEMER, Ber. chem. Ges., Bd. XII, p. 2311 (1879).

daß bei der Säurehydrolyse von Pflanzenindikan unter Sauerstoffabschluß weder Indigotin noch Indigweiß entstehen. Vor wenigen Jahren wies aber BEIJERINCK¹⁾ direkt nach, daß in den meisten untersuchten Indigopflanzen Indoxylglykosid als Muttersubstanz des daraus herzustellenden Indigo anzunehmen sei. *Isatis tinctoria* enthält hingegen, wie BEIJERINCK ebenfalls fand, kein Indoxylglykosid, auch kein freies Indoxyl, wie BEIJERINCK ursprünglich vermutete, sondern eine noch näher festzustellende Indoxylverbindung, welche leicht zersetzlich ist. BEIJERINCK nannte dieselbe Isatan, während er für das Indoxylglykosid die ältere Benennung Indikan beibehielt. Daß der Paarling des Indikans wirklich Indoxyl ist, wurde bald durch eine Reihe von Untersuchungen bestätigt. So haben MARCHLEWSKI und RADCLIFFE²⁾ verschiedene chemische und biologische Gründe hierfür beigebracht. Es gelang ferner HAZEWINKEL³⁾ das Glykosid dem wässrigen Blätterextrakt von *Indigofera* durch Ausschütteln mit Äther und Chloroform zu entziehen, und amorphe Indikanpräparate zu gewinnen, was vielleicht für *Polygonum tinctorium* auch schon ältere Versuche von SCHUNCK⁴⁾ gezeigt haben. HOOGWERFF und H. TER MEULEN⁵⁾ gelang es aber, die Substanz kristallisiert zu erhalten und ihre Zusammensetzung $C_{14}H_{17}NO_6$ festzustellen. Den letztgenannten Forschern zufolge entspricht die Spaltung des Glykosids dem Schema:



Den erhaltenen Zucker konnte HAZEWINKEL, sowohl wie HOOGWERFF und TER MEULEN als d-Glukose identifizieren. Damit ist also das „Indiglucin“ als Traubenzucker erkannt⁶⁾. Doch gibt SCHUNCK⁷⁾ an, daß verschiedene Indikane zu unterscheiden seien: ein amorphes α -Indikan, bei dessen Spaltung eine andere Zuckerart als d-Glukose entsteht, und das erwähnte kristallisierbare β -Indikan.

BEIJERINCK hat gefunden, daß das Dekokt von frischen *Isatis*-blättern bei Behandlung mit Isatinlösung direkt Indirubin liefert, was auch von MARCHLEWSKI⁸⁾ bestätigt wurde. Wendet man trockene *Isatis*-blätter an, so erhält man aber nach MARCHLEWSKI bei Behandlung des filtrierten Blätterabsudes mit Isatinlösung kein Indirubin, sondern einen in seiner Natur noch unbekannten Farbstoff, welchen MARCHLEWSKI Isatocyanin nannte. Bei *Indigofera* und *Polygonum tinctorium* gelingt die Isatinreaktion, wie BEIJERINCK fand, erst nach Behandlung der Blätterauszüge mit Salzsäure. Jedenfalls bedarf der Stoff von *Isatis* noch erneuter Untersuchungen.

Der Nachweis von Indigotin liefernden Substanzen in Pflanzen wurde in verschiedener Weise versucht. Das Schwarz- oder Blaugrünwerden der betreffenden Gewächse beim Trocknen ist kein sicheres Kriterium für Indoxylderivate. MOLISCH⁹⁾ empfahl zum Nachweise von

1) M. BEIJERINCK, Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam; Repr. from Proc. meet. Saturday, Sept. 30, 1899, March 31, 1900, June 30, 1900, p. 120, 495, 101. — 2) L. MARCHLEWSKI u. L. G. RADCLIFFE, Journ. soc. chem. Indust., Vol. XVII, p. 430 (1898). — 3) J. HAZEWINKEL, Chemik.-Ztg., Bd. XXIV, p. 409 (1900). — 4) E. SCHUNCK, Chem. News, Vol. XXXIX, p. 119 (1879). — 5) J. HOOGWERFF u. H. TER MEULEN, Rec. trav. chim. P.-B., Tome XIX, p. 166 (1900). — 6) Vgl. auch C. J. VAN LOOKEREN-CAMPAGNE, Landw. Versuchst., Bd. XLV, p. 195 (1894). — 7) SCHUNCK, Chem. News, Vol. LXXXII, p. 176 (1900). — 8) MARCHLEWSKI, Ber. chem. Ges., Bd. XXXV, p. 4338 (1902); Bull. Acad. Cracovie, 1902. — 9) H. MOLISCH, Sitz.-Ber. Wien. Akad., 8. Juni 1893.

„Indikan“ Teile der Pflanzen kurze Zeit mit verdünntem Ammoniak zu kochen, zu filtrieren, und nach Abkühlen das Extrakt mit Chloroform auszuschütteln. BEIJERINCK empfahl für *Isatis* die Anwendung von Ammoniakdampf.

Zum mikrochemischen Nachweise der Indoxyl-derivate tötete MOLISCH die Pflanzenteile durch 24-stündige Einwirkung von Alkoholdampf, extrahierte das Chlorophyll mit Alkohol und beobachtete die Objekte in konzentrierter Chloralhydratlösung; es waren dann zahlreiche Indigotinkriställchen in den Zellen der betreffenden Pflanzen zu sehen. BEIJERINCK hält es für besser, die Indigopflanzen durch Eintauchen in Quecksilber zu töten und dann mit Ammoniakdampf zu behandeln; bei *Waid* ist die vorherige Anwendung von Asphyxie nicht nötig.

Ein Verzeichnis der bisher bekannten „Indikanpflanzen“ hat vor kurzem MOLISCH¹⁾ in seiner trefflichen Monographie des Indigo zusammengestellt. Manche Pflanzen, von den seit uralten Zeiten technisch angewendeten Indigoferarten und dem *Waid* abgesehen, sind schon seit langer Zeit als Indigo liefernd bekannt, so *Polygonum tinctorium*²⁾, die Blüten mancher Orchideen: *Phajus*, *Limodorum*, *Bletia*, *Calanthe* [MARQUART, CALVERT³⁾], andere wurden erst in neuerer Zeit, z. B. von MOLISCH selbst, als Indigopflanzen erkannt. Erwähnt seien hier *Galega*, *Baptisia*, *Crotalaria*, *Polygala tinctoria*, manche *Asclepiadeen* (*Marsdenia*) und *Apocynaceen* [Wrightia⁴⁾, *Echites*], einige *Acanthaceen* und *Bigoniaceen*, manche *Eupatoriumarten* und andere. Früher wurden viele beim Trocknen sich dunkelblau färbende Pflanzen fälschlich als Indigo liefernd angeführt. Bei *Mercurialis perennis* fiel die Verfärbung schon 1789 VÖGLER⁵⁾ auf, LEHMANN⁶⁾ betonte, daß der blaue Farbstoff der *Mercurialis* sowohl vom Indigo als vom Rhinanthocyan der *Scrophulariaceen* verschieden sei. Viele Fälle von derartigen Chromogenen hat MOLISCH⁷⁾ auf Grund seiner Untersuchungsmethoden von den Indoxyl-derivaten getrennt. *Melampyrum*, *Monotropa*, *Fraxinus*, *Amorpha*, ferner nach GRESHOFF⁸⁾ auch *Lantana*, *Premna*, *Vitexarten*, sodann *Ehretia buxifolia* H. B. K. und *Parmentaria cerifera* Seem. sind solche Fälle. Es handelt sich offenbar um sehr heterogene aromatische Muttersubstanzen, welche durch oxydierende Enzyme und andere Einwirkungen in Farbstoffe übergehen. GRESHOFF sprach in einzelnen Fällen von chromogenen Glykosiden. Das chemisch nicht näher untersuchte Chromogen der Samen von *Thevetia neriifolia* Juss. (*Apocynaceae*) war schon durch WARDEN und DE VRIJ⁹⁾ als von Indikan different erkannt worden. MOLISCH gebraucht für alle diese Stoffe den Sammelnamen „Pseudoindikan“, womit aber nur eine gewisse äußere Analogie gekennzeichnet wird. Über das gleichfalls nicht näher gekannte Chromogen der *Rubiaceae* *Schenkia Blumenaviana* sind die Angaben von MOLISCH¹⁰⁾ zu vergleichen.

1) MOLISCH in WIESNERS Rohstoffe, 2. Aufl., Bd. I, p. 425 (1900). — 2) Vgl. hierzu BAUDRIMONT, Compt. rend., Tome VII, p. 673 (1838); ibid., p. 806 TURPIN; O. HERVY, Journ. prakt. Chem., Bd. XXI, p. 65 (1840); GIRARDIN u. PREISSEN, ibid., p. 176. — 3) CL. MARQUART, Buchn. Repertor., Bd. VII, p. 1 (1836); CALVERT, Lieb. Ann., Bd. LII, p. 366 (1844). — 4) J. SAINT HILAIRE, Ann. chim. phys. (2), Tome IV, p. 64 (1817). — 5) VÖGLER, Crells Annal., 1789, Bd. I, p. 399. — 6) K. B. LEHMANN, Arch. Hyg., Bd. VI, p. 124 (1887). — 7) MOLISCH, Sitz.-Ber. Wien. Akad., 1899, Juni, Bd. CVIII (I). — 8) GRESHOFF, Ber. pharm. Ges., Bd. IX, p. 214 (1899). — 9) C. J. WARDEN u. J. E. DE VRIJ, Just bost. Jahresber., 1881, Bd. I, p. 105. — 10) MOLISCH, Ber. bot. Ges., 1901, p. 149.

Auf Grund mikrochemischer Studien versuchte es MOLISCH¹⁾ wahrscheinlich zu machen, daß der Sitz des Indoxylglykosides von *Polygonum* in den Mesophyllzellen die Chloroplasten seien, weil sich in diesen die Indigotinkriställchen ablagern. Doch dürfte eher die Ansicht von BEIJERINCK zutreffen, wonach der Sitz des Glykosides im Cytoplasma zu suchen sei und das spaltende Enzym in den Chromatophoren vorkommt, so daß in den abgetöteten Zellen das in die Chloroplasten eindringende Glykosid in diesen vom Enzym lokal gespalten wird. Daß die Parenchymzellen der Polygonumblätter das Indikan enthalten, hat übrigens SCHUNCK²⁾ bereits 1879 gezeigt.

Es ist auch noch der Enzyme zu gedenken, welche bei der Bildung des Indigotins aus dessen Muttersubstanzen in der Pflanze eine Rolle spielen. Auf derartige Fermente hat wohl ALVAREZ³⁾ zuerst aufmerksam gemacht, indem er zeigte, daß sein „*Bacillus indigenus*“, welcher wohl mit dem FRIEDLÄNDERSchen Pneumoniobacillus identisch war, fähig ist, Blattekotte von Indigofera zu bläuen. Später zeigten MOLISCH⁴⁾, sowie BEIJERINCK (l. c.), daß verschiedene andere Bakterien, auch Schimmelpilze, dieselbe Wirkung auszuüben imstande seien. Nun wurde aber auch für die Blätter von Indigofera selbst, durch LOOKEREN-CAMPAGNE⁵⁾ die Gegenwart eines auf Indoxylglykosid wirksamen Enzyms gezeigt, worüber auch Mitteilungen von TREUB⁶⁾ vorliegen. Die Indikan spaltenden Pilze und Mikroben wirken auf das Indigoferaglykosid, wie BEIJERINCK nachwies, häufig sowohl im lebenden Zustande, als nach Abtötung, ein; andere, wozu z. B. *Bacillus lactis aërogenes* (Aërobacter“), sowie *Saccharomyces Ludwigii* und *Monilia candida* gehören, sind nach Tötung wirkungslos. BEIJERINCK erklärt dies durch die Annahme, daß „katabolitische“ Wirkungen des lebenden Protoplasmas auf das Glykosid spaltend einwirken. Es könnte die beobachtete Tatsache aber auch durch Unterbleiben einer Diffusion des Enzyms aus den getöteten Zellen eine Erklärung finden („intracelluläre Enzyme“).

BEIJERINCK bezeichnete das Indigoferaenzym und die analog wirkenden Enzyme als „Indoxylasen“. HAZEWINCKEL⁷⁾ spricht von Indemulsin. Bei beiden Forschern finden sich eingehende Angaben über den Einfluß der Temperatur auf die vom Enzym beeinflusste Reaktion, sowie über die Schädigung der Enzymwirkung durch Schwermetallsalze und andere „Enzymgifte“. Die Indoxylasen wirken am besten bei schwach saurer Reaktion. Nach BEIJERINCK ist übrigens anzunehmen, daß nicht alle Indigopflanzen dasselbe Enzym enthalten, da sich Differenzen bezüglich der Intensität der Wirkung und bezüglich des Temperatureoptimums herausstellten. BEIJERINCK fand auch das Mandelenzym schwach wirksam auf Indoxylglykosid. Das Enzym von Waid hingegen ist nach BEIJERINCK nicht imstande, Indikan zu spalten, und wurde deswegen als Isatase unterschieden. Dieses Enzym wirkt nur auf das Isatan, welches umgekehrt durch Indoxylase nicht hydrolysiert wird.

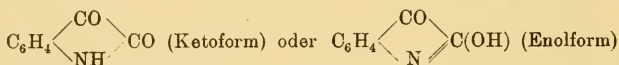
Für die Bildung des Indigotin aus dem abgespaltenen Indoxyl nahm BRÉAUDAT⁸⁾ die Wirkung von Oxydasen in Anspruch. Diese

1) MOLISCH, Ber. bot. Ges., Bd. XVII, p. 228 (1899). — 2) SCHUNCK, Chem. News, Vol. XXXIX, p. 119 (1879). — 3) E. ALVAREZ, Compt. rend., Tome CV, p. 286 (1887). — 4) MOLISCH, Wien. Akad. Sitz.-Ber., Bd. CVII (I), p. 747, Juli 1898. — 5) C. J. VAN LOOKEREN-CAMPAGNE, Landw. Versuchst., Bd. XLIII, p. 401 (1894). — 6) TREUB, Verlag Buitenzorg, 1897. — 7) J. HAZEWINCKEL, Chemik.-Ztg., Bd. XXIV, p. 409 (1900). — 8) L. BRÉAUDAT, Compt. rend., Tome CXXVII, p. 769 (1898); Tome CXXVIII, p. 1478 (1899).

Mitwirkung stellt BELJERINCK in Abrede, und nimmt nur die Wirkung vorhandener kleiner Alkalimengen in den absterbenden Zellen und die Wirkung des Luftsauerstoffes ohne Katalysator an. Bei Isatis soll sogar eine Oxydase in den Blättern überhaupt fehlen, und nur eine Peroxydase nachweisbar sein. Ganz in Abrede stellen möchte ich aber eine oxydasische Wirkung bei der Indigotinbildung nicht; doch sind hierüber erneute Untersuchungen nötig¹⁾. Bei der technischen Darstellung von Indigo im großen scheint nach den neuen Untersuchungen von MOLISCH (l. c.) und SCHULTE IM HOFE²⁾ vor allem das in den Blättern selbst enthaltene Enzym hervorragend wirksam zu sein, wenn gleich meiner Meinung nach Bakterien und deren Enzymen doch eine gewisse Rolle bei dem Vorgange zukommen könnte. Jedenfalls sind für die „Indigogärung“ die von Mikroben verursachten Schädigungen des Gärungsverlaufes von größter Bedeutung.

Das Indigotin selbst wurde schon 1866 von BAEYER als Indol-derivat erkannt. Lösungsmittel des Indigofarbstoffes sind Terpentinöl, siedendes Paraffin, Petroleum, siedendes Chloroform; die Substanz ist unverändert sublimierbar. Bei Behandlung mit verschiedenen Reduktionsmitteln liefert es ein leicht oxydables Leukoprodukt: Indigweiß, vielleicht ein Di-Indoxyl. Daß Zucker in alkalischer Lösung diese Wirkung entfaltet, beobachtete FRITZSCHE³⁾ bereits 1842. Auch die bei Lösung des Indigotins in konzentrierter Schwefelsäure entstehende Indigotinsulfosäure, das wasserlösliche „Indigkarmin“ verhält sich Reduktionsmitteln gegenüber analog. Wie BOURQUELOT⁴⁾ ausgeführt hat, vermag bei Gegenwart von Zucker das Indigkarmin in ganz ähnlicher Weise als Sauerstoffüberträger zu fungieren, wie eine Oxydase, und kann in gewissem Sinn als Katalysator der Oxydation des Zuckers aufgefaßt werden.

Ein Oxydationsprodukt des Indigotin mit Salpetersäure ist das von ERDMANN und LAURENT⁵⁾ erhaltene Isatin, dessen Konstitution:



1869 KEKULÉ⁶⁾ erkannte. 1870 gelang es BAEYER und EMMERLING⁷⁾ das Isatin wieder zu Indigotin zu reduzieren. Als es später BAEYER⁸⁾ glückte, das Isatin aus o-Aminophenyllessigsäure synthetisch herzustellen (1878), war der Kreis der Indigosynthese zum ersten Mal geschlossen. Übrigens erhielten schon EMMERLING und ENGLER⁹⁾ etwas Indigotin, als sie das bei Nitrierung von Acetophenon abfallende sirupöse Produkt mit Zinkstaub und Natronkalk erhitzten, und NENCKI¹⁰⁾ hat in seinem Befunde, daß Ozon aus in Wasser suspendiertem Indol Indigotin entstehen läßt, vielleicht die erste Indigosynthese 1875 ausgeführt. Größere Bedeutung erlangte erst die Indigosynthese durch BAEYERS berühmt ge-

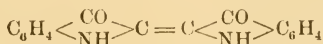
1) Vgl. auch die neueren Befunde von C. BERGTHEIL, Journ. chem. Soc., 1904, p. 870; Proceed. Chem. Soc., Vol. XX, p. 139 (1904). — 2) A. SCHULTE IM HOFE, Ber. pharm. Ges., Bd. XII, p. 19 (1902). — 3) FRITZSCHE, Compt. rend., Tome XV, p. 738 (1842). — 4) E. BOURQUELOT, Bull. soc. chim. (3), Tome XVII, p. 669 (1897). — 5) LAURENT u. ERDMANN, Journ. prakt. Chem., Bd. XXIV, p. 11; Bd. XXV, p. 434. — 6) KEKULÉ, Ber. chem. Ges., Bd. II, p. 748 (1869). — 7) A. v. BAEYER u. EMMERLING, Ber. chem. Ges., Bd. III, p. 514 (1870). — 8) v. BAEYER, Ber. chem. Ges., Bd. XI, p. 1228 (1878). — 9) EMMERLING u. C. ENGLER, Ber. chem. Ges., Bd. III, p. 885 (1870). — 10) NENCKI, Ber. chem. Ges., Bd. VIII, p. 727 (1875).

wordene Darstellung von Indigotin aus Orthonitrozimmtsäure [1880¹⁾].

o-Nitrozimmtsäure: $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{NO}_2(2) \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH} = \text{CH} - \text{COOH} \end{smallmatrix}$ gibt ein Dibromid, welches selbst schon beim Kochen mit Alkali etwas Indigotin liefert; es entsteht nämlich durch die Einwirkung des Alkali o-Nitrophenylpropionsäure $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{NO}_2(2) \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{COOH} \end{smallmatrix}$ weiter durch Ringschluß Isatin



und Kohlensäure. Isatin liefert bei Reduktion durch Zucker in alkalischer Lösung Indigotin. BAEYER und DREWSSEN²⁾ gewannen 1882 auch aus o-Nitrobenzaldehyd Indigotin, und BAEYER kam hierauf³⁾ auch zur Erkenntnis des Aufbaues des Indigotins, welchen er durch das bekannte Schema:

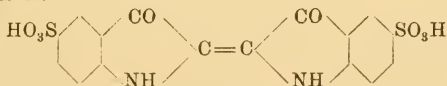


darstellte, welches allerdings nach neuen Beobachtungen (vergl. oben) wahrscheinlich verdoppelt werden muß. Der Stammkohlenwasserstoff des Indigotins wäre das Diphenyldiacetylen $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{C}_6\text{H}_5$.

Die Gruppe $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH} \end{smallmatrix} > \text{C} =$ wurde von BAEYER „Indogen“ genannt, und nach der BAEYERSchen Formel wäre das Indigotin ein Di-indogen.

Wichtig ist endlich der Zusammenhang des Indigotins mit aromatischen o-Aminosäuren. Schon FRITZSCHE⁴⁾ entdeckte die reichliche Bildung von o-Aminobenzoesäure oder Anthranilsäure beim Kochen von Indigotin mit Kalilauge und Mangansuperoxyd; Anthranilsäuremalonester liefert mit konzentrierter Schwefelsäure Indigotin; Phenylglycin ergibt in der Kalischmelze über die intermediäre Bildung von o-Aminophenyl-essigsäure Indigotin (HEUMANN 1890). Hinsichtlich der überaus interessanten Geschichte der Indigosynthesen sei nochmals auf die anziehende Darstellung von v. BAEYER und BRUNCK⁵⁾ hingewiesen.

Die Konstitution des Indigkarmins wurde von VORLÄNDER und SCHUBART⁶⁾ untersucht, wonach die Substanz die 1, 2, 5 Disulfosäure des Indigotins ist:



Über die, so lange man auf den pflanzlichen Indigo allein hingewiesen war, praktisch überaus wichtige quantitative Bestimmung des Indigotins, existiert eine bedeutende Literatur, auf die hier nicht näher eingegangen werden kann⁷⁾. Auch sei auf die Bestimmungsmethoden

1) v. BAEYER, Ber. chem. Ges., Bd. XIII, p. 2254 (1880). — 2) v. BAEYER u. V. DREWSSEN, Ber. chem. Ges., Bd. XV, p. 2856 (1882). — 3) v. BAEYER, Ber. chem. Ges., Bd. XVI, p. 2188 (1883). — 4) FRITZSCHE, Journ. prakt. Chem., Bd. XXIII, p. 67; Bd. XXVIII, p. 193. — 5) Berichte chem. Ges., Bd. XXXIII, Sonderheft 4 (1900). — 6) D. VORLÄNDER u. P. H. SCHUBART, Ber. chem. Ges., Bd. XXXIV, p. 1860 (1901). Über die wirklichen Salze des Indigotin vgl. A. BINZ u. A. KÜFFERATH, Lieb. Ann., Bd. CCCXXV, p. 196 (1903). Kolloidales Indigotin: R. MÖHLAU u. M. R. ZIMMERMANN, Zeitschr. Farb. u. Textilchem., Bd. II, p. 25 (1903). Indigotinspektrum: J. M. EDER, Monatsh. Chem., Bd. XXIV, p. 13 (1903). — 7) Vgl. H. M. RAU, Ber. chem. Ges., Bd. XVIII, Ref. p. 303 (1885); C. RAWSON, Chem. News, Vol. LI, p. 255; Ber. chem. Ges., Bd. XVIII, Ref. p. 460 (1885);

für die Indoxylsulfosäure im Harn kurz hingewiesen, welche in jüngster Zeit durch ELLINGER und BOUMA¹⁾ neu bearbeitet worden sind, da dieselben bei der Ausarbeitung pflanzenbiochemischer Methoden möglicherweise mitbenützt werden könnten. Doch wird das zugrunde liegende Verfahren von WANG-OBERMAYER²⁾ mit Rücksicht auf die neueren Forschungen über die Zwischenstufen von Indoxyl zu Indigotin noch einer Revision bedürfen.

Schon CHEVREUL war es bekannt, daß das käufliche Indigo außer Indigblau oder Indigotin noch rote und braune Pigmente enthält; Indigrot oder Indirubin und „Indigbraun“. Vom Indigrot kann das Handelsindigo bis über 10 Proz. enthalten. Über Indigrot stellte später SCHUNCK (1856) Untersuchungen an und beschrieb es als Indirubin; auch BAEYERS Indigopurpurin ist hiermit identisch. Die Substanz ist mit Indigotin isomer. SCHUNCK und MARCHLEWSKI³⁾ dachten die FORRERSche Formel $C_6H_4 > \overset{CO}{\underset{NH}{C}} = C < \overset{CO}{\underset{C_6H_4}{C}} > NH$ akzeptieren zu können, doch ist bereits oben dargelegt worden, daß die Isomerie im Sinne der verdoppelten Indigotinformel nach MAILLARD aufzufassen sein wird. Indirubin bildet aus Anilin braune Nadelchen, welche kirschrote Chloroformlösungen geben. Auch dieser Farbstoff liefert mit Reduktionsmitteln Leukoprodukte. Über Bestimmungsmethoden des Indigrot hat KOPPESCHAR⁴⁾ berichtet.

Das Indigbraun hat BERZELIUS⁵⁾ untersucht. Es ist ebenso wie der im natürlichen Indigo noch vorkommende „Indiglein“ noch nicht genauer bekannt.

Neunundvierzigstes Kapitel: Die Resorption von Sauerstoff durch die Pflanzen.

§ 1.

Allgemeine Orientierung.

Die Erkenntnis, daß den Pflanzen ebensowohl wie den Tieren die Eigenschaft zukommt, so lange sie leben, aus der umgebenden Luft Sauerstoff aufzunehmen und Kohlensäure als Stoffwechselprodukt abzuscheiden, ist in erster Linie LAVOISIER und SAUSSURE zu danken: LAVOISIER, welcher die tierische Atmung schlechthin als Verbrennungsprozeß erklärte, SAUSSURE, welcher den völligen Parallelismus der Tier- und Pflanzenatmung aussprach.

Seit dieser Zeit ist die Physiologie daran gewöhnt, den Prozeß der Sauerstoffaufnahme und Kohlensäureabgabe der Pflanzen als Atmung,

C. H. WOLFF, Zeitschrift analyt. Chem., Bd. XVII, p. 65 (1878); B. W. GERLAND, Chem. Centr., 1896, Bd. I, p. 726. Spektrophotometrisch arbeitete W. F. KOPPESCHAR, Zeitschr. analyt. Chem., Bd. XXXVIII, p. 1 (1898).

1) A. ELLINGER, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXVIII, p. 178; J. BOUMA, ibid., Bd. XXXIX, p. 356 (1903); L. C. MAILLARD, ibid., Bd. XLI, p. 437 (1904).

— 2) OBERMAYER, Wien. klin. Wochenschr. 1890, p. 176; Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXVI, p. 427 (1898); A. WANG, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXV, p. 406 (1898); Bd. XXVII, p. 135 (1899). — 3) SCHUNCK u. L. MARCHLEWSKI, Ber. chem. Ges., Bd. XXVIII, p. 539 (1895). — 4) S. Ann. 7, p. 367. — 5) BERZELIUS, Pogg. Ann., Bd. X, p. 105.

Respiration zu bezeichnen. Beim Tier ergab sich als ein fernerer Vergleichspunkt mit Verbrennungsprozessen an totem Material die weitverbreitete Erscheinung einer auffallenden Wärmeproduktion in der Atmung; doch wurden bald korrespondierende, wenn auch nicht so häufige Vorkommnisse später bei Pflanzen ebenfalls aufgefunden. Damit ergab sich die Erkenntnis eines Zusammenhanges der Gewinnung freier Energie zum Betriebe der Körperfunktionen mit der Atmung. In der Tat! welcher Vorgang könnte eine ergiebigere und allgemeiner zugängliche Quelle zur Beschaffung von Betriebsenergie im Organismus darstellen, als Bindung des Luftsauerstoffes durch hierzu geeignete Körpersubstanzen! Dieser Zusammenhang ist so auffällig, daß bis in die neueste Zeit der physiologische Begriff der Atmung mit Gewinn von Betriebsenergie geradezu identifiziert wurde.

Als man durch PASTEUR, PFLÜGER, LECHARTIER und BELLAMY, sowie spätere Forscher erfahren hatte, daß verschiedene Tiere und Pflanzen, in einen sauerstofffreien Raum gebracht, fortfahren CO_2 auszuscheiden, und sogar niedere Organismen kennen gelernt hatte, die freien Luftsauerstoff überhaupt nicht benötigen, erweiterte sich der Begriff der Atmung. Man sprach mit PFLÜGER¹⁾ von „intramolekularer Atmung“, um anzudeuten, daß die Betriebsenergie auf Kosten spaltbarer organischer Stoffe geliefert wird. Es wurde an anderer Stelle dargetan, daß die intramolekulare Atmung auf Kosten von Zucker für eine große Reihe von Fällen sich mit dem Begriffe der Alkoholgärung des Zuckers deckt. Mit einer Sauerstoffaufnahme ist nun die Alkoholgärung nicht verbunden; trotzdem aber wird mit Recht in der Physiologie dieser Prozeß, weil er vikariierend für die Veratmung des freien Luftsauerstoffes im Dienste der Gewinnung von Betriebsenergie steht, unter den Begriff der „Atmung“ subsumiert.

Hier, wo sich uns um die biochemische Charakterisierung der Lebensvorgänge handelt, und wo wir chemisch kategorisieren müssen, erscheint es geboten, die Atmung nicht vom gebräuchlichen physiologischen Gesichtspunkte aus zu betrachten, sondern jene Prozesse, welche mit Aufnahme von Sauerstoff nicht verknüpft sind, gleichgültig, ob sie biologisch wichtige Energiequellen sind oder nicht, von der Besprechung im vorliegenden Kapitel ausschalten. Es ist ferner hier nicht darauf Rücksicht zu nehmen, ob Kohlensäurebildung mit dem Sauerstoffresorptionsprozesse irgendwie verknüpft ist oder nicht. Wenngleich damit eine Verschiebung der gebräuchlichen Betrachtung der Atmung stattfindet, so fallen doch die wichtigsten Betriebsenergie schaffenden und Kohlensäure abspaltenden Vorgänge mit in den Rahmen dieser Betrachtung; ausgeschlossen ist aber die Alkoholgärung, welche ebenso wie die Milchsäuregärung, Harnstoffgärung und sonstige Gärungen, an anderer Stelle ihren Platz findet. Auch die Nitrifikation, welche man, streng genommen, unter den Begriff der Sauerstoffresorption subsumieren müßte, wurde aus Zweckmäßigkeitsgründen anderweitig eingereiht.

Daß weder Sauerstoffgewinnung noch Kohlensäureabspaltung, ja nicht einmal die Gewinnung gebundenen Sauerstoffes als ausnahmslose Bedingung zur Beschaffung von Betriebsenergie gelten kann, zeigen die Vorkommnisse der Schwefelbakterien, Harnstoffgärer, Nitrifikationsmikroben und anderer Organismen. Auch wissen wir, daß im Organismus

1) PFLÜGER, Pflüg. Arch., Bd. X, p. 300 (1875).

zahlreiche, von der Sauerstoffatmung gänzlich unabhängige wichtige Energiequellen vorhanden sind, wie osmotische Energie, Quellungsenergie und andere Energieformen lehren, deren Bedeutung für den Organismus vor allem PFEFFER¹⁾ in das gebührende Licht gestellt hat.

Nicht für praktisch halte ich es, mit DETMER²⁾ jene Oxydationsvorgänge, welche mit Betriebsenergiegewinnung anscheinend nicht verbunden sind, als „Vinkulationsatmung“ unter den Begriff der Atmung einzuteilen; ebensowenig kann ich REINKE³⁾ und BRENSTEIN⁴⁾ folgen, welche versuchten, den Atmungsbegriff mit der auch postmortal fort-dauernden Kohlensäureentwicklung zu identifizieren. Allerdings können vielfach die nämlichen Wirkungen (oxydasische Enzyme) wie im lebenden Organismus auch im toten Substrat sich entfalten, doch findet eine postmortale CO₂-Bildung, wie JOHANNSEN, DETMER, PFEFFER⁵⁾ ausgeführt haben, nicht allgemein statt, und Täuschungen sind, wie bei PFEFFER näher dargelegt wird, in BRENSTEINS Versuchen durchaus nicht ausgeschlossen gewesen. Überdies ist, wenn man den Begriff der Sauerstoffatmung als den im lebenden Organismus vorhandenen verwickelten Komplex von Vorgängen, der durch O-Aufnahme und CO₂-Abgabe nur äußerlich und nur in unvollkommenem Maße kontrolliert werden kann, auffaßt, die Differenz mit etwaigen postmortalen CO₂-entwickelnden Vorgängen, deren Natur nicht näher bekannt ist, viel zu augenfällig, als daß sie noch einer Erörterung bedürfte⁶⁾.

Wir wissen heute, daß der zu Oxydationen im lebenden Organismus nötige Sauerstoff nicht unbedingt freier atmosphärischer Sauerstoff sein muß, sondern daß in der Pflanze vielfach Sauerstoff aus anorganischen oder organischen Verbindungen gerissen wird und sich mit oxydablen Stoffen vereinigt, ähnlich wie wir im Laboratorium mit AgO, KMnO₄ und anderen Substanzen, statt mit freiem Sauerstoffe operieren. Infolgedessen haben wir Oxydationen durch Luftsauerstoff und Oxydationen durch gebundenen Sauerstoff zu unterscheiden.

Bei den Oxydationen im lebenden Organismus ist es sehr auffällig, daß sie bei gewöhnlicher Temperatur sehr ergiebig an Substanzen verlaufen, welche außerhalb des Organismus bei derselben Temperatur durch Sauerstoff überhaupt nicht meßbar, oder in sehr langen Zeiträumen verändert werden. Es ist daher anzunehmen, daß der Organismus über Mittel verfügt, welche die Oxydationen in gleicher Weise beschleunigen, wie z. B. hohe Temperaturen; Mittel, welche äußerlich analog wirken, wie etwa Platinmohr, mit welchem ich Leuchtgas bei gewöhnlicher Temperatur zur Entflammung und Oxydation bringen kann. Solche Agentien sind bereits in größerer Zahl aus Pflanzen abgeschieden worden; es handelt sich um Enzyme, Oxydasen, welche als katalytische Beschleuniger der ohne sie äußerst langsam verlaufenden Reaktionen aufzufassen sind. Wenn man früher von „Sauerstoffüberträgern“ etc. sprach, so war im wesentlichen derselben Erkenntnis Ausdruck gegeben.

1) W. PFEFFER, Studien zur Energetik, Leipzig 1892. — 2) W. DETMER, Vergleich. Physiol. d. Keimungsprozesses (1880), p. 223; Jahrbücher wiss. Bot., Bd. XII (1880), System der Pflanzenphysiologie (1882); Schenks Handbuch der Bot., Bd. II, p. 135. — 3) J. REINKE, Ber. botan. Ges., Bd. V, p. 216 (1887). Einleit. i. d. theoret. Biolog. (1901), p. 287. — 4) G. BRENSTEIN, Produktion v. CO₂ durch getötete Pflanzenteile, Dissert. Rostock, 1887. — 5) W. JOHANNSEN, Bot. Ztg., 1887, p. 762; W. DETMER, Bot. Ztg., 1888, p. 41; W. PFEFFER, Beiträge z. Kenntn. d. Oxydationsvorg. in leb. Zellen (1889), p. 501. — 6) Vgl. PFEFFER, Untersuch. a. d. bot. Instit. Tübingen, Bd. I, p. 673 (1885). Oxydationsvorgänge (1889), p. 481.

Die physikalisch-chemischen Vorgänge bei den physiologischen Oxydationen sind aber noch äußerst unzureichend bekannt.

Oxydable Materialien sind im Organismus in äußerst verschiedener Beschaffenheit geboten. Manche, wie die Oxalsäure und andere organische Säuren sind äußerst leicht in die Endprodukte CO_2 und H_2O unter Sauerstoffbindung überzuführen, doch ist ihre biologische Bedeutung als Atmungsmaterial schon wegen der kleinen Verbrennungswärme sehr gering. Außerordentlich günstig wirken Hexosen, welche wenig Sauerstoff zur völligen Oxydation bedürfen, sehr leicht in ihre Endprodukte durch Sauerstoffaufnahme übergeführt werden und eine sehr große Verbrennungswärme entwickeln. Die Fette sind ein Material von bedeutendem Energieinhalt, welches jedoch zu seiner Oxydation einer reichlichen Sauerstoffzufuhr bedarf. Auch stickstoffhaltige Substanzen werden unter Sauerstoffbindung und Kohlensäureabgabe im Organismus verbrannt, wie das Beispiel des Tyrosins und Phenylalanins zeigt, die in Homogentisinsäure und weitere Produkte übergehen.

1. Abschnitt: Die Sauerstoffatmung.

§ 2.

Historische Entwicklung der Kenntnisse.

Die ältesten Beobachtungen über die Notwendigkeit des Sauerstoffes, oder vielmehr des Zutrittes der atmosphärischen Luft zum Fortgange pflanzlicher Lebenstätigkeit reichen bis in das 17. Jahrhundert zurück, und berühren vor allem das Keimen von Samen. Daß Keimung bei Luftabschluß nicht stattfindet, zeigten schon Versuche von MALPIGHI¹⁾, HOMBERG²⁾ (1693), MUSCHENBROEK, BOERHAVE³⁾, während SCHEELE⁴⁾ 1777 zuerst entdeckte, daß beim Keimen der Samen ebenso wie bei der tierischen Atmung „Feuerluft“ verbraucht wird, und „Luftsäure“ entsteht. Diese Feststellung kam in das richtige Licht durch die gleichzeitige Entdeckung LAVOISIERS (1775), daß die Kohlensäure eine Verbindung von Kohlenstoff und Sauerstoff sei; LAVOISIER sagte: „On est forcé d'en conclure (puisque le charbon disparaît en entier dans la revivification de la mercure et de l'air fixe) que le principe auquel on a donné jusqu'ici le nom d'air fixe est le résultat de la combinaison de la portion éminemment respirable de l'air avec le charbon.“ 1777 begann LAVOISIER bereits seine berühmten Untersuchungen über die Atmung der Tiere und über die Veränderungen, welche die Luft beim Passieren der Lunge erleidet. Die Kenntnis der Atmung der Pflanzen

1) M. MALPIGHI, *Anatom. Plantar. Pars Altera: De Seminum Vegetatione*, p. 13 des Abdruckes in *Opera omnia*, Londini (1686). Folio. — 2) HOMBERG, *Mém. de l'Acad. Paris* 1693. Zitiert bei SENEBIER, *Physiol. végét.*, Tome III, p. 383; DECANDOLLE-RÖPER, *Pflanzenphysiologie*, Bd. II, p. 272. — 3) Zit. bei E. HEIDEN, *Lehrbuch d. Düngerlehre*, Bd. I, p. 180 (1879). Spätere Angaben derselben Tatsache: ROLLO, *Ann. chim.*, Tome XXV, p. 175; SENEBIER, l. c.; SENEBIER u. HUBER, *Essai sur la germinat. des plantes* (1801); LEFÉBURE, *Expér. sur la germination* (1801); GOUGH, zit. bei DECANDOLLE, l. c., Bd. II, p. 273; D. VON GALLITZIN, *Gilb. Ann.*, Bd. IV, p. 490 (1800). Nach SENEBIER, l. c., Tom. III, p. 106 stellten HUYGHENS sowie PAPIN Versuche an, welche zeigten, daß Pflanzen im luftleeren Raum zugrunde gehen. — 4) C. W. SCHEELE, *Chem. Abhandl. v. d. Luft*. Übersetzt von BERGMANN (1777), p. 125.

wurde nun bedeutend erweitert durch die Arbeiten von INGENHOUS¹⁾ (1779), welche überzeugend dartaten, daß sowohl die grünen Gewächse als die nicht grün gefärbten Pflanzen im Dunklen, und die nicht grünen Pflanzen wie im Licht so im Dunklen „die Luft verschlechtern“. INGENHOUS schrieb dieses Unbrauchbarwerden der Luft zur tierischen Atmung wohl nicht allein dem vermehrten CO₂-Gehalte und verminderten Sauerstoffgehalte zu, wußte jedoch, daß Kohlensäureentwicklung hierbei im Spiele sei. Daß auch grüne Gewächse einen kontinuierlichen Atmungsprozeß im Licht und Dunkel besitzen, findet sich bei INGENHOUS zwar noch nicht klar ausgesprochen, doch dürfte dieser bedeutende Mann den wahren Sachverhalt schon geahnt haben. In den 80er Jahren setzte LAVOISIER seine Arbeiten über die tierische Atmung rastlos fort und äußerte sich bereits 1780 dahin, daß „das Atmen der Tiere ein Verbrennen sei, freilich ein sehr langsames, aber sonst dem Verbrennen der Kohle vollkommen ähnlich; die dabei entstehende Wärme ersetzt den Wärmeverlust des Körpers“. 1781 wurde die „fixe Luft“ „acide du charbon“ benannt. Diese Kette von Arbeiten ist die Grundlage für die Biochemie der Atmung geworden.

LAVOISIER hatte zunächst nur die Atmung der Tiere im Auge. Es war nun etwa 10 Jahre später SAUSSURE, welcher die Kenntnis von der Atmung der Pflanzen so erfolgreich erweiterte, daß wir diesem Forscher das Verdienst zuzuschreiben haben, der Lehre von der Pflanzenatmung für alle kommenden Zeiten feste Fundamente gegeben zu haben. In der 1797 erschienenen Abhandlung: *La formation de l'acide carbonique est-elle essentielle à la végétation* faßte SAUSSURE²⁾ seine Untersuchungsergebnisse in folgenden Sätzen zusammen: „1. Die Pflanzen bilden wie die Tiere beständig CO₂, wenn sie in der atmosphärischen Luft leben, es sei nun im Sonnenschein oder im Schatten; 2. wie die Tiere, so bilden auch die Pflanzen diese CO₂ mit dem Sauerstoffe der Atmosphäre, und wenn man diese Erzeugung nicht wahrnimmt, so liegt der Grund darin, daß die CO₂, so wie sie gebildet wird, der Zersetzung anheimfällt.“ Die zugehörigen Versuche über das Wachstum der Pflanzen in atmosphärischer Luft, in mit CO₂ gemischter und in CO₂ freier Luft sind einige Jahre später in den „Recherches chimiques“ (1804) nochmals publiziert worden und daraus allgemein bekannt.

Aus dem Anfange des 19. Jahrhunderts stammen die Untersuchungen von CRUIKSHANK³⁾ (1800) über Sauerstoffatmung bei der Keimung der Gerste, sowie die gasanalytischen Untersuchungen über den Keimungsvorgang von CHAPTAL⁴⁾, welche ergaben, daß das Verhältnis der produzierten CO₂ zum verbrauchten O₂ gleich 1 ist. Man braucht aber nur z. B. KURT SPRENGELS Buch von dem Bau und der Natur der Gewächse⁵⁾ (1812) einzusehen, um sich zu überzeugen, wie wenig SAUSSURES Arbeiten auf viele seiner Zeitgenossen eingewirkt hatten trotz fleißiger Exzerption der „Recherches chimiques“. Auch hätte die Wärmeentwicklung mancher Pflanzenorgane, welche schon 1777 durch LAMARCK an Aroideenkolben, sodann durch SENEBIER und andere Forscher studiert worden war, auf Grund der LAVOISIERSchen und SAUSSURESchen Arbeiten ohne weiteres mit der Atmung in Zusammenhang gebracht werden können (vielleicht hatte SENEBIER diesbezügliche Andeutungen gemacht); doch blieb diese Sache unverstanden. Auch in den physiologischen Hand-

1) INGENHOUS, *Experiments upon vegetables* (1779). — 2) TH. SAUSSURE, *Annal. de chim.*, Tome XXIV, p. 135, 227 (1797). — 3) W. CRUIKSHANK, *Crells Annal.*, 1800, Bd. II, p. 195. — 4) CHAPTAL, *Annal. de chim.*, Tome LXXIV, p. 317 (1810). — 5) K. SPRENGEL, *Bau u. Natur d. Gewächse* (1812), p. 312, 318.

büchern von DECANDOLLE und TREVIRANUS, selbst in dem verständlich geschriebenen Werke (GRISCHOWS¹⁾) findet man die erzielten Fortschritte kaum entsprechend verwertet. Bei MEYEN²⁾ hingegen finden sich manche treffende Bemerkungen über das Wesen der Atmung der Pflanzen und deren Zusammenhang mit dem Ursprunge der Wärme mancher Pflanzenorgane; ebenso bei DUTROCHET³⁾, welcher sich besonders hinsichtlich des letzteren Punktes Verdienste erwarb. In der Folge war es MOHL⁴⁾, welcher sehr energisch die scharfe Unterscheidung der CO₂-Verarbeitung in der Chlorophylltätigkeit von dem kontinuierlich fortlaufenden Atmungsprozesse darlegte, desgleichen GARREAU⁵⁾, während wir sowohl bei MULDER⁶⁾ als auch bei LIEBIG⁷⁾ diese klare Auffassung vermissen. Es war demnach ein großes Verdienst, daß es SCHLEIDEN⁸⁾ und besonders J. SACHS⁹⁾ in den 60er Jahren des vergangenen Jahrhunderts endlich gelang, die richtige Anschauung zu ganz allgemeiner Geltung zu bringen.

§ 3.

Die Aufnahme des Sauerstoffes aus dem umgebenden Medium.

Für diejenigen Pflanzenorgane, welche allseitig in Kontakt mit dem gasförmigen Medium der atmosphärischen Luft stehen, ist der Sauerstoffbezug in erster Linie durch die Zusammensetzung der Luft bestimmt.

Schon 1782 fand LAVOISIER¹⁰⁾ in seinen Luftanalysen, daß 27—28 Teile Sauerstoff in der Luft mit 72 Teilen Stickstoff gemischt sind; doch kannte er noch nicht die Unveränderlichkeit der Mischung und gab für den Sauerstoff zu hohe Werte an. 1804 zeigten A. v. HUMBOLDT und GAY LUSSAC, daß in 29 Bestimmungsversuchen die größte Sauerstoffmenge 21,2 Volumprocente, die kleinste 20,9 Volumprocente betrug. Dreißig Jahre später fand SAUSSURE als Minimum 20,98 Proz., als Maximum 21,15 Proz. O₂. Von Ballonfahrten (GAY LUSSAC) und hohen Bergen (HUMBOLDT) mitgebrachte Luftproben hatten dieselbe Zusammensetzung, und auch die von BUNSEN 1846 zu Marburg angestellten Beobachtungen¹¹⁾ lieferten keine abweichenden Werte.

Die neueren Erfahrungen haben gelehrt, daß zwar die zu beobachtenden Schwankungen des Sauerstoffgehaltes der Luft sicher außerhalb der Fehlergrenzen liegen, doch relativ sehr gering sind. KREUSLER¹²⁾ gibt als äußerste Grenzen 20,867 Proz. und 20,991 Proz. O₂ an. Nach LEWY¹³⁾ ist die Luft über dem Ozean tagsüber sauerstoffreicher (21,05 Proz.) als in der Nacht (20,96 Proz.), was dieser Forscher durch Austreibung der sauerstoffreichereren, vom Wasser absorbierten Luft durch die Sonnenwärme erklärt; bei größerer Entfernung von der Küste wird dies deutlicher. Die Polarluft soll relativ am sauerstoffreichsten, die

1) C. CHR. GRISCHOW, Physikal.-chem. Untersuch. üb. d. Atm. d. Gewächse (1819). — 2) F. MEYEN, Neues System d. Pflanzenphysiol. (1838), Bd. II, p. 156, 162. — 3) H. DUTROCHET, Mémoire pour servir etc., Tome I, p. 320, 360 (1837). — 4) H. MOHL, Vegetabil. Zelle (1851), p. 84. — 5) GARREAU, Ann. sc. nat. (III), Tome XVI, p. 290 (1851). — 6) G. J. MULDER, Physiolog. Chemie (1844), p. 854. — 7) J. v. LIEBIG, Die Chemie in ihrer Anwendung auf Agrik. (1840), p. 30. — 8) M. J. SCHLEIDEN, Grundzüge, 4. Aufl. (1861), p. 217. — 9) J. SACHS, Experimentalphysiologie (1865), p. 263. — 10) LAVOISIER, Mémoire. soc. roy. méd., 1782/83, p. 569. — 11) R. BUNSEN, Gasometr. Methoden (1857), p. 77. — 12) KREUSLER, Landw. Jahrb., Bd. XIV, p. 305. — 13) LEWY, Compt. rend., Tome XXXI, p. 725; Tome XXXIII, p. 345; Ann. chim. phys. (3), Tome XXXIV, p. 5.

Tropenluft am sauerstoffärmsten sein: Tromsø 20,92 Proz.; Dresden 20,90 Proz.; Parà 20,83 Proz. [HEMPEL¹⁾]. HANN²⁾ sucht es wahrscheinlich zu machen, daß in großen Höhen die Partiärpressung des O₂ abnimmt und die des N zunimmt wegen der Differenz ihrer spezifischen Gewichte. Doch würde nach HANNS Zahlen bei 10 000 m Meereshöhe der Sauerstoffgehalt erst auf 18,35 Volumprozent gesunken sein, so daß die angegebenen Differenzen für die Biologie alpiner Gewächse nicht in Betracht kommen können. Man darf also annehmen, daß allenthalben für die Luftpflanzen auf der ganzen Erdoberfläche in verschiedenen Höhenlagen und geographischen Breiten dieselbe Sauerstoffpartiärpressung (0,209) dargeboten wird.

Wie liegen die Verhältnisse nun für die allseitig von Erdreich umgebenen Pflanzenorgane? Für die Wurzeln der Phanerogamen läßt es sich leicht zeigen, daß ihr Medium ausreichend durchlüftet sein muß, wenn ihre Sauerstoffversorgung nicht leiden und die Organe nicht pathologisch verändert werden sollen: wenn auch die Interzellulargänge eine stete Kommunikation mit der atmosphärischen Luft, welche durch die oberirdischen Teile eindringt, herstellen. Sumpfpflanzen bedürfen ausgiebiger anatomischer Anpassungen: weiter Luftkanäle, Durchlüftungsgewebe [Aërenchym SCHENCK³⁾], besonderer aufwärts wachsender, im Dienste der Atmung stehender Atemwurzeln oder Pneumathoden⁴⁾.

Über die im Boden enthaltenen Luftquantitäten geben Zahlen von BOUSSINGAULT und LÉWY⁵⁾ Aufschluß. Diese Forscher fanden in

leichtem, frischgedüngten Boden:	235,3	Liter	Luft in 1 cbm Boden
Boden eines Möhrenfeldes:	232,4	"	" " " 1 " "
Weinbergerde, sandiger Boden:	282,4	"	" " " 1 " "
Walderde, sandiger, sehr fester Boden:	117,6	"	" " " 1 " "
Fruchtbarer Lehm Boden, sehr fest,			
Walduntergrund:	70,6	"	" " " 1 " "
Sand, Walduntergrund, sehr fest:	88,2	"	" " " 1 " "
Spargelbeeterde, sandiger Boden:	223,5	"	" " " 1 " "
Sehr humusreicher Boden:	420,6	"	" " " 1 " "
Rübenfeldboden, ziemlich tonig:	235,3	"	" " " 1 " "
Luzerneboden, tonig, kalkreich:	220,6	"	" " " 1 " "
Topinamburboden, sehr tonig:	205,9	"	" " " 1 " "
Prärieboden, tonig, zusammengepreßt:	161,8	"	" " " 1 " "
Erde eines Gewächshauses im botan.			
Garten:	361,8	"	" " " 1 " "

Man ersieht, wie ausgezeichnet die Durchlüftung in humusreichen Böden stattfinden kann, und wie sehr mit Kompaktwerden des Bodens dessen Luftgehalt abnimmt.

1) HEMPEL, Ber. chem. Ges., Bd. XVIII, p. 267, 1800 (1885); Bd. XX, p. 1864 (1887). — 2) J. HANN, Zeitschr. österr. Gesell. Meteor., 1875, p. 22. — 3) H. SCHENCK, Jahrb. f. wiss. Bot., Bd. XXII, p. 526 (1889). — 4) Über Pneumathoden: GOEBEL, Ber. bot. Ges., Bd. IV, p. 249 (1886); L. JOST, Bot. Ztg., 1887, p. 601; KARSTEN, Ber. bot. Ges., Bd. VIII, p. (49), (1890); Biblioth. botan., No. 22 (1891); BANCROFT, Just bot. Jahresber., 1889, Bd. I, p. 49; W. P. WILSON, Bot. Centr., Bd. XLIII, p. 148 (1890); W. BRENNER, Ber. bot. Ges., Bd. XX, p. 175 (1902). Über Lenticellenwucherungen an untergetauchten Kartoffelknollen: DEVAUX, Bull. soc. bot., Tome XXXVIII, p. 48 (1891). — 5) BOUSSINGAULT u. LÉWY, Annal. chim. phys. (3), Tome XXXVII, p. 1 (1853); Agronomie etc., Tome II, p. 68 ff.; Die Landwirtschaft, Deutsch v. GRAEGER, Bd. IV, p. 179 (1856).

Die im Boden vor sich gehenden Oxydationsprozesse mikrobischer und nicht mikrobischer Natur bedingen es, daß der Sauerstoffgehalt der Bodenluft stark herabgesetzt und der CO_2 -Gehalt stark vermehrt sein kann. BOUSSINGAULT und LEWY fanden diesbezüglich folgende Daten:

Bodenart	CO_2	Volumprozent an O_2	N
Leichter Sandboden, frischgedüngt kurz nach Regen:	9,74	10,35	79,91
Desgl. lange vorher gedüngt (Möhrenfeld):	0,93	19,50	79,57
Weinbergboden, sehr sandig:	1,06	19,72	79,22
Waldboden, sandig, viele Steine:	0,87	19,61	79,52
Sandboden, lange vorher gedüngt (Spargel):	0,74	19,02	80,24
Derselbe frisch gedüngt:	0,85	19,41	79,74
Derselbe vor 8 Tagen gedüngt:	1,54	18,80	79,66
Grube mit Holzerde:	3,64	16,45	79,91
Muschelkalk, tonig, von Runkelrübe, lange vorher gedüngt:	0,87	19,71	79,42
Derselbe von Luzerne:	0,80	20,04	79,16
Schwerer Tonboden von Topinambur:	0,66	19,99	79,35
Fruchtbarer feuchter Boden:	1,79	19,41	78,80
Gewächshauserde:	0,97	19,66	79,37
Dieselbe, 2 Tage vorher stark gedüngt:	1,12	18,97	79,91

In der Regel ist also der Sauerstoffgehalt der Bodenluft relativ wenig vermindert gegenüber dem starken Anwachsen des CO_2 -Gehaltes derselben, doch fehlt es nicht an Zahlen, welche die Möglichkeit einer Verarmung an Sauerstoff um die Hälfte in der Bodenluft vor Augen führen.

Wie sich die Bodenluft in verschiedenen Tiefen verhält, ist mehrfach untersucht worden. PETTENKOFER¹⁾ fand im Geröllboden von München bei 4 m Tiefe 0,346—2,611 Volumprozent CO_2 , in 1,5 m Tiefe 0,243—1,198 Proz. CO_2 . FLECK²⁾ gab an von unbewachsenem Gartenboden (April) in 6 m Tiefe 3,38 Proz. CO_2 und 16,7 Proz. O_2 ; in 4 m Tiefe 2,75 Proz. CO_2 und 17,3 Proz. O_2 ; in 2 m Tiefe 1,68 Proz. CO_2 und 18,9 Proz. O_2 . In bewachsenem Boden sind die oberen Schichten meist CO_2 -reicher als die unteren. EBERMAYER³⁾ fand in Waldboden in 0,5 m Tiefe 1,48 Proz. CO_2 , in 1 m Tiefe 0,5 Proz. CO_2 . Die Untersuchungen von PETTENKOFER und FLECK ergeben auch größere CO_2 -Zahlen für die wärmere Jahreszeit.

Zu berücksichtigen ist die verschieden starke Absorption der Bodenluftbestandteile durch die Bodenpartikel. CO_2 wird stärker absorbiert als O_2 , dieser stärker als $\text{N}^4)$. Den Einfluß der erhöhten Partiär-
 pression der Kohlensäure in der Bodenluft hat JENTYS⁵⁾ hinsichtlich des Gedeihens der Pflanzen untersucht und als nicht bemerklich gefunden. Zur Beurteilung des Einflusses der Zusammensetzung der

1) M. v. PETTENKOFER, Zeitschr. f. Biol., Bd. VII, p. 395; Bd. IX, p. 250. — 2) H. FLECK, Jahresber. f. Agrik.-Chem., Bd. XVI, p. 159. — 3) EBERMAYER, Wollnys Forsch. Agrik.-Phys., Bd. III, p. 1. — 4) Vgl. hierzu MULDER, Chemie der Ackerkrume, Bd. II, p. 4 (1862); BOEHM, Bot. Ztg., 1883, p. 521; WOLLNY, Wollnys Forsch., Bd. IX, p. 1 (1886). — 5) S. JENTYS, Bot. Centr., Bd. LII, p. 93 (1892). Auch zu vgl. DÉHÉRAIN u. VESQUE, Ann. sc. nat. (6), Tome III, p. 327 (1876).

Bodenluft in verschiedenen Bodentiefen sei erwähnt, daß die Wurzeln einjähriger Gewächse auf lockerem Sandboden 1 m, bei perennierenden Pflanzen mit der Zeit bis 3 m tief (*Trifolium*, *Lathyrus silvestris*) eindringen¹⁾. Die Beobachtungen von VOLKENS²⁾ zeigten, daß bei Wüstenpflanzen die Bewurzelungstiefe noch bedeutend höher zu bemessen ist. Im allgemeinen läßt sich sagen, daß in der Bodenluft unter günstigen Bedingungen fast dieselbe Sauerstoffpartiärdrückung geboten ist, wie in der äußeren Atmosphäre, und wenn der Boden gut durchlüftet ist, so sind die Voraussetzungen zur Sauerstoffaufnahme für unterirdische Pflanzenorgane aus dem umgebenden Medium annähernd dieselben, wie bei oberirdischen Organen.

Die submers lebenden Pflanzen versorgen sich mit dem im Wasser gelösten Sauerstoff.

Wie bekannt, ist von den beiden Hauptbestandteilen der Luft der Sauerstoff in Wasser relativ leichter löslich als der Stickstoff, so daß die Zusammensetzung der im Wasser gelösten Luft eine andere ist, als jener der Atmosphäre. Der Vorgang ist nach dem HENRY-DALTONSchen Gesetze einerseits abhängig von der Löslichkeit, andererseits aber auch von dem Partiärdrucke jedes der beiden Gase. Nach PATTERSON und SONDÉN³⁾ enthält Wasser an Sauerstoff gelöst:

bei	0 °	33,88	Proz.
	+ 6 °	33,60	"
	+ 6,32 °	33,55	"
	+ 9,18 °	33,60	"
	13,70 °	33,51	"
	14,10 °	33,24	"

Nach BUCHANAN⁴⁾ (Challengerexpedition) enthält das Seewasser an der Oberfläche 33–35 Proz. O₂, in den Polarregionen mehr als in den Passatregionen. In großen Tiefen wurde keine wesentliche Differenz gefunden. BUNSEN hatte für 0 ° 34,91 Proz. Sauerstoff angegeben⁵⁾. Bei gewöhnlicher Temperatur besteht demnach etwa $\frac{1}{3}$ der absorbierten Luft aus Sauerstoff. Das Wasser hält auch CO₂ stark absorbiert, doch werden physiologisch schädliche Grade der CO₂-Konzentration in natürlichen Gewässern kaum anderswo als in vereinzelten Fällen erreicht. Das pflanzenreiche Wasser von Dorfteichen soll nach KNAUTE tagsüber einen viel höheren Sauerstoffgehalt besitzen, als es selbst bei Schütteln mit atmosphärischer Luft erreicht. In der Nacht sinkt der Sauerstoffgehalt bedeutend herab⁶⁾. Selbst im Mondschein und unter einer lichtdurchlässigen Eisdecke soll merkbare Sauerstoffanreicherung zu konstatieren sein. Schnee hindert sie durch Verdunklung.

In den Versuchen von SCHUETZENBERGER und QUINQUAUD⁷⁾ wurde der Sauerstoffverbrauch von Hefe und Elodea unter Wasser durch Titration

1) Vgl. FRANK, Lehrbuch d. Bot., Bd. I, p. 306 (1892); PFEFFER, Physiologie, 2. Aufl., Bd. I, p. 135 (1897). — 2) VOLKENS, Flora d. ägypt.-arab. Wüste (1887). — 3) PATTERSON u. SONDÉN, Ber. chem. Ges., Bd. XXII, p. 1439. — 4) J. H. BUCHANAN, Ber. chem. Ges., Bd. X, p. 1605 (1877). — 5) Über Bestimmung des im Wasser gelösten Sauerstoffes vgl. man die Untersuchungen von A. LÉVY u. MAREBOUTIN, Compt. rend., Tome CXXXIV, p. 959 (1897); NAYLOR, Chem. News, Vol. LXXXV, p. 259 (1902); WANGERIN u. VORLÄNDER, Chem. Centr., 1902, Bd. II, p. 818; A. KAISER, Chem.-Ztg., Bd. XXVII, p. 663 (1903); MACKAY u. MIDDLETON, Chem. Centr., 1899, Bd. I, p. 543. — 6) Vgl. N. ZUNTZ, Archiv f. Physiol. u. Anatom., Phys. Abt., 1900, Suppl., p. 311. — 7) SCHUETZENBERGER u. E. QUINQUAUD, Compt. rend., Tome LXXVII, p. 372 (1873).

mit H_2S kontrolliert (Grenze des Nachweises 0,1 ccm O_2 auf 1 Liter Wasser). Wenn BOEHM¹⁾ bei Elodea im dampfgesättigten Raume einen geringeren O-Konsum als bei Landpflanzen unter gleichen Verhältnissen beobachtete, so war dies kaum an etwas anderem als an der pathologischen Wirkung des abnormen Mediums gelegen.

Die Eintrittspforten des aufzunehmenden Sauerstoffes stellen bei den Spaltöffnungen führenden oberirdischen Pflanzenteilen vor allem die Stomata dar, in gleicher Weise wie für die übrigen Teile des Gasaustausches: die Aufnahme von Kohlensäure und die Abgabe von Wasserdampf und CO_2 . Wie groß der praktische Anteil der Cuticula an dem Sauerstoffeintritt ist, hängt nicht nur von der Dicke der relativ wenig permeablen cutikularisierten Schicht ab, sodann auch von der Größe des Sauerstoffbedarfes, weil mit Wachstum des letzteren die Aufnahme durch Stomata und Cuticula nicht in gleichem Verhältnisse zu steigen braucht. Für Sauerstoff ist die Permeabilität der Cuticula kleiner als für CO_2 . MANGIN²⁾ fand, daß die Zeiten des Durchtrittes einer bestimmten Menge verschiedener Gase beim Passieren der Cuticula in folgender Relation stehen: $\text{CO}_2 = 1$; $\text{H}_2 = 2,75$; $\text{O}_2 = 5,50$; $\text{N}_2 = 11,50$. Die Abweichungen von den durch GRAHAM an Kautschukmembranen gefundenen Verhältnissen sind nicht bedeutend. Nach MANGIN³⁾ ist die Epidermis der Blattunterseite leichter permeabel als jene der Oberseite; auch kann man die Diffusionsgeschwindigkeit der durchtretenden Gase steigern durch Entfernung der fettartigen ätherlöslichen Stoffe aus der Cuticula.

Den Einfluß der Spaltöffnungen auf die Gasdiffusion durch Stomata führende Blattoberflächen untersuchte MANGIN⁴⁾ an verdunkelten Laubblättern, deren Ober- respektive Unterseite er mit Vaseline oder 10-proz. Gelatine überzog. Dieser Spaltöffnungsverschluß beeinflusste den Gang der Atmung bei Ilex, Hedera und Evonymus japonica bei Temperaturen unter 10° nur unwesentlich, war aber merklich bei höheren Temperaturen, wo demnach die Atmung so intensiv war, daß die „cutikuläre Atmung“ nicht mehr genügte. Daß bei manchen Organen die Sauerstoffversorgung durch eine dünne Cuticula genügend bewerkstelligt werden kann, zeigt übrigens das Fortdauern der Protoplasmaströmung in isolierten Haaren, deren Schnittfläche mit Vaseline verlegt ist, ebenso deutlich. Es ist daher die Annahme von MERGET⁵⁾, wonach ausschließlich die Spaltöffnungen die Sauerstoffversorgung bewerkstelligen, ebensowenig allgemein zutreffend, wie die entgegengesetzt lautende Meinung von BARTHÉLÉMY⁶⁾. Gegen Spaltöffnungsverschluß ist die Kohlensäureassimilation aber viel empfindlicher als die Sauerstoffatmung, weil die Kohlensäure in der Luft nur in bedeutender Verdünnung geboten ist.

Bei Zweigen, deren Oberfläche bereits mit Periderm überkleidet ist, spielen die Lenticellen eine vielleicht noch bedeutendere Rolle als Sauerstoffwege, wie die Stomata der Epidermis, weil die Peridermzellschichten möglicherweise viel ungünstigere Diffusionsbedingungen bieten als die einfache Cuticula. Über Bau und Funktion der Lenticellen oder

1) J. BOEHM, Sitz.-Ber. Wien. Akad., Bd. LXXI, p. 694 (1875); Ber. chem. Ges., Bd. VIII, p. 752 (1875). — 2) L. MANGIN, Compt. rend., Tome CIV, p. 1809 (1887). — 3) MANGIN, Compt. rend., Tome CVI, p. 771 (1888). — 4) MANGIN, Compt. rend., Tome CV, p. 879 (1887); ferner: ibid., Tome CVII, p. 144 (1888); Bot. Centr., Bd. XXXVIII, p. 531; Ann. agron., Tome V, p. 349 (1888). — 5) MERGET, Compt. rend., Tome LXXXIV, p. 376 (1877) und ibid., p. 959. — 6) BARTHÉLÉMY, ibid., p. 663.

Rindenporen, sind insbesondere die Untersuchungen von KLEBAHN¹⁾ zu vergleichen. Doch bedarf die relative Bedeutung der Lenticellen als Atmungswege noch weiteren Studiums.

Auch die Sauerstoffzuleitung aus dem Boden für die unterirdisch lebenden Organe ist nicht in hinreichendem Maße durch experimentell ermittelte Daten illustriert. Wie wir hörten, ist der Sauerstoffgehalt der Bodenluft nicht viel geringer als der Sauerstoffgehalt der Atmosphäre, soweit die Bodenluft für die Wurzeln in Betracht kommt; auch wird die außerordentlich große Oberfläche des Wurzelsystems, sowie die die Diffusion sehr erleichternde mucöse Beschaffenheit der Außenschichten der Epidermismembranen an den kräftig atmenden jungen Wurzelteilen eine gewichtige Rolle spielen. Inwiefern die Sauerstoffversorgung durch die den Bodenpartikeln adhärierenden Luftschichten, oder die kapillar-festgehaltenen Luftbläschen geschieht, ist ebensowenig festgestellt, wie die möglicherweise bedeutungsvolle Rolle, welche der in der Bodenfeuchtigkeit gelöste Sauerstoff bei der Atmung der Wurzeln spielt.

Durch die Schale von lufttrockenen Samen passieren trockene Gase nach BECQUEREL²⁾ Feststellungen keinesfalls in erheblichem Maße, feuchte Gase hingegen sehr merklich.

Auch bei Luftmycelien von Pilzen, bei Luftalgen (*Trentepohlia* z. B.), sowie bei Bakterien, die in Kontakt mit der atmosphärischen Luft leben, muß die gesamte oft beträchtliche Atmung durch Sauerstoffdiffusion durch die lückenlose Zellmembran aufrecht erhalten werden. Ob Pilzmembranen eine besonders hohe Permeabilität für Atmungsgase besitzen, ist noch nicht genau untersucht. Häufig ist schleimige Beschaffenheit und starker Wassergehalt der äußeren Membranschichten zu beobachten.

Die submers lebenden Wasserpflanzen sind natürlich auf die Sauerstoffdiffusion durch eine spaltöffnungsfreie Epidermis angewiesen. MANGIN³⁾ gibt an, daß die Durchlässigkeit der spaltöffnungslosen Epidermen untergetauchter lebender Gewächse für Gase 20mal so groß sein kann, als die Permeabilität der Epidermis von Luftblättern. Über den Mechanismus des Gasaustausches bei untergetauchten Wasserpflanzen verdanken wir insbesondere DEVAUX⁴⁾ eingehende Untersuchungen; dieselben haben gezeigt, daß die Gasdiffusion durch die Zellwände ebenso schnell verläuft wie durch Wasserlamellen. Ob es nötig ist, mit DEVAUX die Meinung von MERGET⁵⁾ zu akzeptieren, daß untergetaucht lebende Organe durch Vermittlung einer äußerst feinen adhärierenden Luftschicht atmen, mag unentschieden bleiben. Die physikalischen Verhältnisse müssen nicht in allen Fällen absolut gleich liegen, und es steht kaum etwas im Wege, einen osmotischen Ausgleich zwischen dem in der Imbibitionsflüssigkeit der Zellhaut gelösten und dem in dem umgebenden Medium gelösten Sauerstoffes anzunehmen, sobald Konzentrationsdifferenzen aufgetreten sind.

Der Gasdruck, unter welchem der Sauerstoff submersen Pflanzen dargeboten wird, ist natürlich durch den Druck der darüber lastenden Wassersäule bestimmt; so ist es möglich, daß bei aus tiefem Wasser plötzlich zur Luft gebrachtem *Fucus vesiculosus* die Blasen gesprengt werden.

1) KLEBAHN, Die Rindenporen (1884). — 2) P. BECQUEREL, Compt. rend., Tome CXXXVIII, p. 1347 (1904). — 3) S. Ann. 3, p. 377. — 4) H. DEVAUX, Ann. sc. nat. Bot. (7), Tome IX, p. 35 (1890). — 5) S. Ann. 5, p. 377.

Die Größe des Sauerstoffkonsums kann bei vielen Pflanzen unter günstigen Vegetationsbedingungen eine relativ sehr bedeutende sein. Hierbei spielt Pflanzenspecies, Entwicklungsstadium, und auch der korrelative Zusammenhang des betreffenden Organs mit den übrigen Teilen eine bestimmende Wirkung. In einer großen Zahl der vorhandenen Untersuchungen wurde die Atmungsgröße nur durch die produzierte CO_2 -Menge gemessen, was, streng genommen, kein sicheres Urteil über den Sauerstoffkonsum zuläßt, aber wenigstens in manchen Fällen ein anschauliches Bild von der Atmungstätigkeit gibt. Beim Menschen beträgt die CO_2 -Abgabe in 24 Stunden rund 900 g; auf 75 kg Körpergewicht gerechnet, ist dies 1,2 Proz. des Lebendgewichtes. Bei den mit höherer Körpertemperatur begabten Vögeln ist die Respirations-tätigkeit noch energischer ¹⁾. Zum Vergleiche mit diesen Zahlen können Versuche von JOHANNSEN ²⁾ mit Erbsenkeimlingen dienen, welche in 24 Stunden auf 57 g Keimlinge 528 mg CO_2 produzierten, also 0,93 Proz. des Frischgewichtes an CO_2 . Nach DÉHÉRAIN und MOISSAN ³⁾ ist die von verdunkelten Tabakblättern produzierte CO_2 wohl quantitativ vergleichbar der CO_2 -Bildung in der Atmungstätigkeit poikilothermer Wirbeltiere, doch atmeten unter den gleichen Versuchsbedingungen Seiden-raupen noch viel lebhafter. Penicillium gab in DIAKONOWS ⁴⁾ Versuchen in 24 Stunden 6,83 Proz. seines Frischgewichtes an CO_2 ab. VIGNAL ⁵⁾ berichtet, daß *Bacillus mesentericus vulgatus* in einem Quantum, welches 1 g bei 100° getrockneter Spaltpilzsubstanz entsprach, 1164,29 ccm Sauerstoff verbrauchte und 7147,28 ccm CO_2 entwickelte (binnen 24 Stunden in Bouillonkulturen). Die Blütenkolben von *Arum italicum* konsumieren nach GARREAU und G. KRAUS ⁶⁾ Feststellungen zur Blütezeit das 30fache des eigenen Volumens an Sauerstoff, vor und nach dem Aufblühen weniger als $\frac{1}{3}$ des eigenen Volumens.

§ 4.

Der Gasaustausch in der Atmung verschiedener Pflanzenorgane.

ROLLO ⁷⁾ hatte an Gerstenkörnern, die er in Sauerstoffgas keimen ließ, beobachtet, daß Sauerstoff verschwindet und statt desselben CO_2 auftritt. Er meinte, der Sauerstoff sei zum größten Teil von den Körnern absorbiert worden, und habe andererseits mit dem Kohlenstoff der Samen CO_2 gebildet. Analysen des Vorganges wurden erst durch SAUSSURE ⁸⁾ geliefert. SAUSSURE fand, daß das Volumen der gebildeten Kohlensäure gleich sei dem Volumen des verbrauchten Sauerstoffes; er erkannte auch die Hemmung der Keimung durch die Kohlensäureanhäufung, sowie daß bei verschiedenen Samen die gleichen Materialgewichtsmengen verschieden schnell bei der Keimung Sauerstoff konsumieren. Als SAUSSURE $\frac{1}{12}$ des Volumens der eingeschlossenen Luft durch CO_2 ersetzte, wurde die Keimung merklich beeinträchtigt.

1) Vgl. MAC KENDRICK, *Biolog. Centr.*, Bd. VIII, p. 667 (1889). — 2) JOHANNSEN, *Untersuch. a. d. bot. Instit. Tübingen*, Bd. I, p. 695. — 3) P. DÉHÉRAIN u. H. MOISSAN, *Annal. sc. nat.*, Tome XIX, p. 321 (1874). — 4) DIAKONOW, *Ber. chem. Ges.*, Bd. XIV, p. 3 (1886). — 5) W. VIGNAL, *Contribut. à l'étude des Bactériacées*, Paris 1889. — 6) GARREAU, *Annal. sc. nat.* (3), Tome XVI, p. 254 (1851); G. KRAUS, *Abhandl. Naturforsch.-Ges. Halle*, Bd. XVI (1884). — 7) ROLLO, *Ann. de chim.*, Tome XXV, p. 40. — 8) SAUSSURE, *Rech. chim.* (1804), p. 8, 60—61.

SAUSSURE wies ferner für Laubblätter, welche, nach einem heiteren Sommertage gesammelt, für eine einzige Nacht in einen mit atmosphärischer Luft gefüllten Rezipienten gestellt worden waren, die CO_2 -Produktion nach; dabei wurde das Volumen der eingeschlossenen Luft vermindert, indem weniger CO_2 gebildet, als O_2 verzehrt wurde. Bei Succulenten kam es zu keiner wahrnehmbaren CO_2 -Produktion, sondern nur zu Verbrauch von Sauerstoff. Succulente Blätter verbrauchten auch weniger O_2 als andere Blätter, immergrüne Blätter weniger als einjährige, Sumpfpflanzen weniger als andere Kräuter. An einer großen Zahl von Laubblättern bestimmte SAUSSURE den in 24 Stunden verbrauchten Sauerstoff, gemessen durch das Volumen der verwendeten Blätter.

Es verbrauchten in Teilen des Blattvolumens in 24 Stunden an Sauerstoff die Blätter von:

<i>Ilex Aquifolium</i> Septemb.	0,86	<i>Robinia pseudacacia</i> Mai	5,00
<i>Buxus sempervir.</i> "	1,46	" " Septemb.	6,70
<i>Prunus Lauroceras.</i> Mai	3,20	<i>Syringa vulgaris</i> Mai	3,36
" " Septemb.	1,36	" " Septemb.	2,20
<i>Viburnum Tinus</i> Septemb.	2,23	<i>Fraxinus excelsior</i> Mai	4,32
<i>Hedera Helix</i> Septemb.	1,00	" " Septemb.	3,71
<i>Vinca minor</i> Juni	1,50	<i>Pirus communis</i> Mai	5,20
" " Septemb.	0,93	" " Septemb.	3,40
<i>Abies pectinata</i> Septemb.	3,00	<i>Rosa centifolia</i> Juni	5,40
<i>Bupleurum fruticos.</i> Mai	4,00	<i>Castanea vesca</i> Juli	5,60
<i>Juniperus Sabina</i> Juni	2,60	<i>Solanum tuberosum</i> Septemb.	2,50
" communis Juni	2,40	<i>Brassica oleracea</i> Sept jung.	2,40
<i>Fagus silvatica</i> August	8,00	" " " alt	2,00
<i>Carpinus Betulus</i> Mai	5,00	<i>Urtica urens</i> Septemb.	2,00
" " Septemb.	6,00	<i>Mercurialis annua</i> Septemb.	2,33
<i>Aesculus Hippocast.</i> Septemb.	4,80	<i>Daucus Carota</i> Septemb.	1,90
<i>Populus alba</i> Mai	6,20	<i>Vicia Faba</i> vor der Blüte	3,70
" " Septemb.	4,36	" " während der Blüte	2,00
<i>Prunus Armeniaca</i> Septemb.	8,00	" " nach der Blüte	1,60
" Persica Juni	6,60	<i>Lilium candidum</i> Mai	0,66
" " Septemb.	4,20	" " Septemb.	0,50
<i>Juglans regia</i> Mai	6,60	<i>Tropaeolum majus</i> Septemb.	3,00
" " Septemb.	4,40	<i>Digitalis ambigua</i> Juli	2,00
<i>Quercus Robur</i> Mai	5,50	<i>Brassica Rapa</i> Septemb.	1,25
" " Septemb.	5,50	<i>Avena sativa</i> Juni	2,70
<i>Alisma Plantago</i> August	0,70	<i>Triticum vulgare</i> Mai	5,00
<i>Inula dysenterica</i> Septemb.	1,60	<i>Pisum sativum</i> "	3,72
<i>Epilobium molle</i> Septemb.	1,90	<i>Ruta graveolens</i> August	2,00
<i>Nasturtium officinal.</i> Septemb.	1,60	<i>Opuntia</i> August	1,00
<i>Polygon. persicaria</i> "	2,00	<i>Agave americana</i> August	0,80
<i>Veronica Beccabunga</i> "	1,70	<i>Sempervivum tector.</i> Juli	1,00
<i>Ranunculus reptans</i> "	1,50	<i>Sedum globosum</i> Septemb.	1,50
<i>Lythrum Salicaria</i> Mai	2,30	<i>Saxifraga Cotyledon</i> Septemb.	0,60
<i>Caltha palustris</i> "	1,00	<i>Sedum reflexum</i> Juni	1,70
<i>Carex acuta</i>	2,25	<i>Stapelia variegata</i> Juli	0,63
<i>Platanus occidentalis</i> Septb.	3,00	<i>Mesembryanthem. deltoid.</i> Juli	1,70

SAUSSURE wies auch für Wurzeln und unterirdische Reservestoffbehälter Sauerstoffaufnahme nach. Eine frisch ausgerissene Möhren-

wurzel verbrauchte in 24 Stunden ihr eigenes Volumen an O_2 . Eine Kartoffelknolle konsumierte 0,4, eine Lilienzwiebel samt Wurzeln 0,39 ihres Volumens an O_2 ; eine Rübe 1 Volum O_2 . Waren die Stengel und Blätter noch in Verbindung mit der Wurzel, so nahm die letztere ihr mehrfaches Volumen an O_2 auf.

Die Zweige von *Salix alba*, Eiche, Pappel und Hainbuche von 7 mm Dicke verbrauchten binnen 24 Stunden bei $15^\circ R$ im Frühling und Sommer in SAUSSURES Versuchen $\frac{1}{2}$ bis 1 ihres Volumens an Sauerstoff; Zweige von Birn- und Apfelbaum 2—3 Volumina. Die produzierte CO_2 betrug etwas weniger als der verbrauchte Sauerstoff. Blumenblätter und Blüten verbrauchten im Schatten binnen 24 Stunden 1,1 bis 4,7 Volumina O_2 ; in der Sonne atmeten sie stärker. Auch die Atmung von Früchten stellte SAUSSURE an *Vitis*, *Solanum*, *Pirus* und *Malus* fest. Damit waren die Grundtatsachen für die Atmung der verschiedenen Pflanzenorgane eruiert.

GARREAU ¹⁾ setzte SAUSSURES Versuche fort, und zeigte, daß die Atmung der Blätter in diffusem Lichte oder bei bedecktem Himmel häufig die Kohlendisaufnahme überwiegt. Indem sich dieser Forscher des bekannten, seither viel verwendeten Apparates bediente: bestehend aus einem durch Quecksilber abgeschlossenen Steigrohr, welches an seinem oberen Ende ein Gefäß, welches die Blätter enthält und mit einem Schälchen KOH ausgerüstet ist, stellte er fest, daß sich häufig bei schwächerer Beleuchtung eine Verminderung des eingeschlossenen Luftvolumens ergab.

	Temperatur	Zeit	160 g Blätter verminderten das eingeschlossene Luftvolumen um:	
<i>Morus dasyphylla</i>	17°	9—6 Uhr	35 ccm	Schöner Tag, schattiger Stand.
„ „	17°	9—6 „	64 „	Schlecht beleuchtetes Zimmer.
<i>Dahlia variabilis</i>	16°	11—6 „	14 „	Ziemlich heller Tag; im Schatten.
<i>Phaseolus multiflorus</i>	15°	10—6 „	40 „	Trüber Tag
<i>Convolvulus purpureus</i>	14°	12—6 „	40 „	„ „
<i>Prunus Laurocerasus</i>	18°	10—6 „	20 „	Licht eines Gewächshauses

Derartige Beobachtungen bergen allerdings eine bedeutende Anzahl von Fehlerquellen. Deswegen ist auch GARREAU'S Angabe, daß die Quantität der exhalirten CO_2 viel geringer als die Menge des aufgenommenen Sauerstoffes sei, mit Vorsicht aufzunehmen. BOUSSINGAULT'S ²⁾ spätere Versuche zeigten denn auch bezüglich des letzteren Punktes ein anderes Resultat; für *Laurocerasus* und *Nerium* ergab sich eine Produktion von CO_2 , welche dem gleichzeitigen Sauerstoffkonsum fast gleich war. BOUSSINGAULT gab folgende Daten, bezogen auf 1 qdm Blattfläche und 1 Stunde.

<i>Prunus Laurocerasus</i>	0,39 ccm CO_2 produziert;	0,33 ccm O_2 aufgenommen.	
<i>Nerium Oleander</i>	0,30 „ „ „	0,32 „ „ „	
„ „	0,33 „ „ „	0,31 „ „ „	
„ „	0,42 „ „ „	0,44 „ „ „	
„ „	0,20 „ „ „	0,21 „ „ „	

1) GARREAU, Annal. sc. nat. (3), Tome XV, p. 6 (1851). — 2) BOUSSINGAULT, Agronomie etc., Tome IV, p. 324 (1868).

Als BONNIER und MANGIN¹⁾ beblätterte Zweige im abgeschlossenen Raume mit konstanter Feuchtigkeit im Dunklen kurze Zeit atmen ließen, fanden sie in einer Reihe von Fällen das Verhältniß des aufgenommenen Sauerstoffes zur abgegebenen Kohlensäure gleich 1, in anderen Fällen war der Quotient $\frac{\text{CO}_2}{\text{O}_2}$ viel kleiner als 1. Die Temperatur hatte zwischen 0° und 30° bei einer bestimmten Pflanzenart auf den Wert dieses Verhältnisses keinen merkbaren Einfluß. DÉHERAIN und MAQUENNE²⁾ konstatierten bei *Evonymus japonica* im Februar einen Wert von $\frac{\text{CO}_2}{\text{O}_2} = 0,96$, im April sogar, von 1,2, so daß hier bedeutend mehr CO₂ aufgenommen wurde, als Sauerstoff verbraucht wurde. Auch spätere Erfahrungen von MAQUENNE³⁾ zeigen, daß eine gewisse Freiheit in dem Verhältnisse der aufgenommenen Sauerstoffmenge zur abgegebenen CO₂-Quantität besteht. Man war im Anschlusse an diese Untersuchungen ferner bemüht, die Zusammensetzung der Binnenluft in Blättern zu eruieren. Darüber haben besonders GRÉHAUT und PEYROU⁴⁾ Beobachtungen veröffentlicht, welche zeigten, daß der Sauerstoffgehalt der Blätterluft nach Beleuchtung, Temperatur, Luftbewegung, nach dem Alter der Blätter sehr verschieden groß sein kann; Kohlensäure ist darin sehr reichlich zugegen.

A. MAYER⁵⁾ hat es wahrscheinlich gemacht, daß bei Schattenpflanzen die Intensität der Blätteratmung geringer zu sein pflegt, als bei lichtliebenden Gewächsen. Es verbrauchten von MAYERS Versuchsobjekten an Sauerstoff:

	15—17 Volumprozent O ₂
Secale cereale	4
Phalangium viviparum	3—4
Saxifraga sarmentosa	3
Tradescantia zebrina	1
Aspidistra elatior	„

Diese Eigentümlichkeit der Schattenpflanzen würde als Teilercheinung der Anpassung an eine geringere Assimilation und langsames Wachstum zu deuten sein.

Etiolierte Blätter von Lichtpflanzen hingegen unterscheiden sich, im Dunklen auf Zuckerlösung schwimmend, bezüglich ihrer Atmungsintensität nicht von grünen Blättern [PALLADIN⁶⁾].

Die bereits durch SAUSSURE konstatierte geringere Atmung von Succulentenblättern wird auch durch neuere Untersuchungen von AUBERT⁷⁾ konstatiert. Dieser Forscher, welcher nicht fleischige Blätter zum Vergleiche heranzog, gibt folgende Zahlen:

1 g Frischgewicht von:	konsumierte bei 12—13° in 1 Stunde ccm Sauerstoff:
Cereus macrogonus	3,00
Picea excelsa	44,00
Vicia Faba	97,00
Triticum sativum	291,00

1) G. BONNIER u. L. MANGIN, Compt. rend., Tome XCVIII, p. 1064 (1884). — 2) P. DÉHERAIN u. L. MAQUENNE, Compt. rend., Tome C, p. 1234 (1885); Annal. agron., Tome XII, p. 145 (1886); Compt. rend., Tome CIII, p. 167 (1886). — 3) MAQUENNE, Compt. rend., Tome CXIX, p. 100 (1894). — 4) N. GRÉHAUT u. J. PEYROU, Compt. rend. (1885), Tome C, p. 485, 1475; PEYROU, Just bot. Jahresber., 1888, Bd. I, p. 62. — 5) A. MAYER, Kgl. Akad. Amsterdam, 1891, p. 272; Landw. Versuchst., Bd. XL, p. 203 (1892). — 6) W. PALLADIN, Bot. Centr., Bd. LVIII, p. 375 (1894). — 7) E. AUBERT, Rev. gén. Bot., Tome IV, No. 41 (1892); Rech. physiol. sur les plant. grass. Thèse. Paris 1892. II^{me} partie, p. 54.

Auch die Beobachtung SAUSSURES, daß Sumpf- und Wasserpflanzen schwächeren Sauerstoffkonsum zeigen, als Landpflanzen, wurde bestätigt; so durch GARREAU und später von FREYBERG¹⁾ Nach letzterem Autor verbrauchte 1 g Trockengewicht der Pflanzen in 24 Stunden in ccm Sauerstoff:

<i>Triticum vulgare</i>	(15 mm Wurzellänge)	bei 15,3—17,7° C	67,9 ccm
" "	(35 " ")	" 16,4—18,3°	" 82,8 "
<i>Oryza sativä</i>	(14,6 " ")	" 14,1—17,1°	" 44,4 "
" "	(27 " ")	" 16,7—18,1°	" 55,1 "

Die Atmung der Blattknospen ist, wie bereits GARREAU fand, sehr energisch, und übertrifft an Intensität die Atmung entfalteter Blätter. Selbst im Sonnenlichte exhalieren die unentfalteten Knospen oft viel CO₂, da ihr Chlorophyllapparat noch nicht, oder sehr schwach funktioniert [CORENWINDER²⁾]. BORODIN³⁾ fand die Intensität der Knospenatmung, wie bei keimenden Samen, parallel gehend der großen Wachstumsperiode; auch gab dieser Forscher nähere Untersuchungen des Ganges der Atmungskurve bei abgeschnittenen knospentragenden Zweigen.

Das Verhältnis $\frac{\text{CO}_2}{\text{O}_2}$ während der Winterruhe der Knospen von Holzpflanzen findet sich in einer Arbeit von MANGIN⁴⁾ dargelegt. Ob sich Beziehungen zu dem Gehalte an Reservefett und Reservekohlenhydraten ergeben, ist jedoch hier noch nicht näher verfolgt.

Die Blütenatmung wurde gleichfalls schon durch SAUSSURE untersucht⁵⁾. Von ihrer Energie legt die bekanntlich leicht meßbare Temperaturerhöhung im Innern eines Haufens abgeschnittener Blüten Zeugnis ab. Während der eigentlichen Blütezeit fand SAUSSURE die höchste Atmungsintensität. Aus SAUSSURES Daten stammen folgende Zahlen (ausgedrückt in Multiplis des Blütenvolumens):

	Nicht entfaltete Blüten	Entfaltete Blüten	Abblühend	
<i>Passiflora serrata</i>	6	12	7	Vol. Sauerstoff in 12 Stdn.
<i>Hibiscus speciosus</i>	6	8,7	7	" O ₂ " 24 "
<i>Cucurbita Melopepo</i>	7,4	12,0	10,0	" " " 24 "

Männliche Blüten atmeten intensiver als die weiblichen, und die Geschlechtsorgane stärker als die Blütenhüllen.

Ebenso gibt CAHOORS⁶⁾ den größten Sauerstoffkonsum von Griffel und Staubblättern der Blüten an, die auch am meisten CO₂ entwickeln. Dieser Forscher fand das Verhältnis der ausgeschiedenen Kohlensäure zum aufgenommenen Sauerstoff nicht immer gleich. CURTEL⁷⁾ findet, daß von den Blütenhüllen stets etwas weniger CO₂ abgegeben wird, als das aufgenommene Sauerstoffvolumen beträgt. Die Gesamtintensität der Atmung übertrifft jene der Blätter. Angaben über die Atmung der Pollenschläuche finden sich bei MANGIN⁸⁾.

1) FREYBERG, Landw. Versuchst. (1879), p. 463. — 2) CORENWINDER, Compt. rend., Tome LVII, p. 266 (1863). — 3) J. BORODIN, Sitz.-Ber. bot. Sekt. Petersburg. Naturforsch.-Ges., 20. Mai 1880; Untersuch. üb. d. Pflanzenatmung I, Petersburg 1881; Bot. Centr., Bd. LVIII, p. 374 (1894). — 4) MANGIN, Bull. soc. bot., Tome XXXIII (1886), p. 185. — 5) SAUSSURE, Ann. chim. phys. (2), Tome XXI, p. 279 (1822). — 6) CAHOORS, Compt. rend., Tome LI, p. 496 (1864). — 7) G. CURTEL, Compt. rend., Tome CXI, p. 539 (1890). Ferner auch MOISSAN, Ann. sc. nat., Tome VII, p. 282 (1878). — 8) MANGIN, Bull. soc. bot., Tome XXXIII, p. 337 (1886).

Die Atmung von Früchten wurde seit SAUSSURE¹⁾ von zahlreichen Autoren, wie FRÉMY, CAHOUS²⁾, LASKOWSKY³⁾, CHATIN, GUGNET, BERTHELOT an verschiedenen Objekten näher untersucht. Nach den vorhandenen Angaben ist sowohl beim Reifen der Früchte das Volum des aufgenommenen Sauerstoffes ungefähr gleich dem Volum der abgegebenen CO₂, als auch bei reifen fleischigen Früchten, wie Äpfeln, Orangen, Zitronen, Granatäpfeln. Daß die in reifen Früchten vorhandene Binnenluft, wie LIVACHE⁴⁾ behauptete, kohlenstofffrei ist, wird durch neuere Beobachtungen nicht bestätigt. Von den Literaturangaben führe ich an Daten von LUMIA⁵⁾ über die Binnenluft unreifer Feigen, und von NEGRI⁶⁾ über die Binnenluft der Hülsen von Gomphocarpus.

Binnenluft unreifer Feigen	5,25 Proz. CO ₂	17,914 Proz. O ₂	76,834 Proz. N
„ reif. Gomphocarpus			
Hülsen	3,48	23,15	73,37
„ unreifer Gompho-			
carpus, Hülsen	9,88	16,59	73,53

Daß bei der Feige reife Früchte ebenfalls weniger Kohlensäure in der Binnenluft enthalten, als unreife, ist noch hinzuzusetzen. Im Innern der hohlen Frucht von Cucurbita maxima fand DEVAUX⁷⁾ folgende Luftzusammensetzung: 2,52 Proz. CO₂, 18,29 Proz. O₂ und 79,19 Proz. N; ganz ähnlich auch bei Cuc. melanosperma. Es ist also die Sauerstoffverarmung der Luft im Innern dieser massiven Gewebekörper nicht bedeutend zu nennen; der Kohlensäuregehalt ist jedoch kein geringer. DEVAUX⁸⁾ hat auch eingehend die Modalitäten des Gasaustausches der Früchte dargelegt, und den Anteil der Diffusion gelöster Gase aus den Geweben, sowie den Anteil der Poren in den Fruchthüllen an einem direkten Gasaustausche zu bestimmen gesucht; näheres ist in den zitierten Arbeiten von DEVAUX einzusehen. Nach DEVAUX ist der Gasdruck im Innern der Früchte meist verschieden vom äußeren Luftdruck, bald größer, bald kleiner, doch ohne bedeutende Differenzen.

Auch ruhende Samen zeigen eine geringe Atmung. Der Gewichtsverlust, welchen Getreidekörner beim Lagern erfahren, und welcher nach den bei SACHSSE⁹⁾ angeführten Daten in einem Jahre bei Gerste 3,0 Proz., bei Hafer 3,5 Proz. der Samensubstanz beträgt, ist teils auf Wasserverlust, teils auf CO₂-Abgabe zu beziehen. Während die Gerste im ersten Jahre den angeführten relativ bedeutenden Substanzverlust erfährt, verlieren die Körner in dem folgenden Jahre nur 1 Proz. an Gewicht. Wissenschaftliche Versuche über diese Erscheinung stellten VAN TIEGHEM und BONNIER¹⁰⁾, ferner MUNTZ¹¹⁾ an, wonach verschiedene Samen (Pisum, Phaseolus, Linum, Vicia) nach zweijährigem Liegen unter Luftzutritt niedereres Gewicht aufweisen, dagegen keinen Gewichtsverlust erfahren, wenn sie in reiner Kohlensäure aufbewahrt werden; in letzterem Falle waren sie nach 2 Jahren aber auch keimungsunfähig. Schon diese Untersuchungen zeigten, daß kleine Mengen CO₂ auch von lufttrockenen ruhenden Samen ausgeschieden werden. Wenn nun in der

1) SAUSSURE, Ann. chim. phys. (2), Tome XIX, p. 163, 338 (1821). — 2) S. Ann. 6, p. 383. — 3) SABANIN u. LASKOWSKY, Landw. Versuchst., Bd. XXI, p. 195 (1878). — 4) LIVACHE, Ann. chim. phys. (5), Tome XII, p. 429 (1877). — 5) LUMIA, Nuov. Giornal. Bot., Vol. XXI, p. 317 (1889). — 6) G. DE NEGRI, Malpighia, Vol. V, p. 428 (1891). — 7) H. DEVAUX, Rev. gén. Bot., Tome III, p. 49 (1891). — 8) DEVAUX, Ann. soc. nat. (7), Tome XIV, p. 297 (1891). — 9) R. SACHSSE, Agrik.-Chem., p. 489. — 10) VAN TIEGHEM u. BONNIER, Compt. rend., 1882, p. 25. — 11) MUNTZ, Compt. rend., Tome XCII, p. 97, 137 (1881).

Tat, wie BECQUERELS¹⁾ Versuche annehmen lassen, durch die lufttrockene Samenschale trockene Luft oder CO₂ nicht wahrnehmbar passieren, so wäre noch zu entscheiden, ob nicht in monatelang oder jahrelang fortgesetzten Versuchen sich doch eine Gasdiffusion nachweisen läßt oder ob ein Feuchtigkeitsgehalt der umgebenden Luft den Atmungs-gaswechsel erst gestattet. BECQUEREL denkt an eine Bedeutung des im Samen selbst enthaltenen Sauerstoffgases. MUNTZ erkannte auch bereits, daß die Atmung sehr gesteigert wird, wenn sich der Wassergehalt der Samen erhöht. Neue Versuche von KOLKWITZ²⁾ ergaben, daß bei 10—11 Proz. Wassergehalt von Gerstenkörnern (ein Wassergehalt, wie er trocken lagernden Körnern entspricht) in 24 Stunden $\frac{1}{3}$ bis $1\frac{1}{2}$ mg CO₂ pro Kilogramm produziert werden; man kann aber diese Ausscheidung durch Temperaturerhöhung etwas steigern. Steigt der Wassergehalt über 15 Proz., so nimmt die Atmung rapid zu, so daß 1 kg Gerste bei 33 Proz. Wassergehalt in 24 Stunden schon 2000 mg CO₂ ausscheidet. KOLKWITZ machte auch die interessante Beobachtung, daß grob zerkleinerte Gerstenkörner stärker atmen als intakte Körner; ob hierbei die vergrößerte Oberfläche oder der Wundreiz eine Rolle spielt, ist aber noch unbestimmt. Daß die minimale Atmung lufttrockener Samen den Hauptfaktor des Keimfähigkeits darstellt, ist nicht wahrscheinlich. Ein gewisser Anteil am Leben ruhender Samen kommt der Atmung sicher zu, doch dürfte die langsame Strukturänderung kolloidaler Bestandteile (Eiweiß und Kohlenhydrateserven; das Protoplasma selbst) bei andauernder Wasserentziehung den Hauptanteil an dem Verluste der Keimfähigkeit haben. Auch werden durch lange dauernden Kontakt mit der atmosphärischen Luft Veränderungen des Reservefettes eingeleitet, weswegen Ölsamen sich im luftleeren Raum besser konservieren lassen [LAURENT³⁾].

Die energische Atmung keimender Samen ist seit Beginn des 19. Jahrhunderts außerordentlich oft untersucht worden. Wir behalten uns vor, die ausführliche Besprechung derselben an die Darlegung der Beziehungen zwischen Atmung und Vegetationsgang zu knüpfen. Über die Intensität der Keimungsatmung gab schon SAUSSURE⁴⁾ einige Zahlen.

1 g Samen war 24 Stunden in Wasser ohne Luftzutritt gequollen. In einen 250 ccm fassenden Luftraum gebracht, zeigten die Samen folgenden Gasaustausch.

<i>Cannabis sativa</i>	bei 22° C	in 43 Std.	19,7 ccm O ₂	aufgen.	13,26 ccm CO ₂	produz.
<i>Brassica Napus</i>	„ 21,5° „	42 „	31,4 „ „	„	24,39 „ „	„
<i>Madia sativa</i>	„ 13,0° „	72 „	15,83 „ „	„	11,94 „ „	„

Über die Atmung des Malzes auf der Tenne sind Untersuchungen von SCHÜTT⁵⁾ vorhanden. BURLAKOW⁶⁾ hat bei Weizen die Atmungsintensität des Embryos und jene des Endosperms verglichen; der erstere atmet im Keimungsbeginn 20mal so intensiv, wie das Endosperm. Die nähere Analyse dieser Verschiedenheiten steht noch aus.

Es ist zweckmäßig, Atmungsapparate mit Vorrichtungen zur Konstanthaltung der Zusammensetzung der Luft im Keimlingsrezipienten zu

1) P. BECQUEREL, Compt. rend., Tome CXXXVIII, p. 1347 (1904). — 2) KOLKWITZ, Ber. bot. Ges., Bd. XIX, p. 285 (1901). Vgl. auch O. QVAM, Biochem. Centr., 1904, Ref. 1121. — 3) E. LAURENT, Compt. rend., Tome CXXXV, p. 1091 (1902). — 4) SAUSSURE, Frorieps Notizen, 1842, Bd. XXIV, No. 16. — 5) F. SCHÜTT, Chem. Centr., 1888, Bd. I, p. 184. — 6) BURLAKOW, Arbeiten Naturforsch.-Ges. Charkow, Bd. XXXI (1897), Beilage, p. 1.

verwenden. Derartige Vorrichtungen sind mehrfach beschrieben worden, z. B. von GODLEWSKI¹⁾. Speziell für Versuche mit Malz ist ein Atmungsapparat von O. REINKE²⁾ konstruiert. ARSONVAL³⁾ gab eine Vorrichtung an, welche eine Aufzeichnung des Volumens der ausgeschiedenen CO₂ durch Registrierapparate zuläßt.

Wurzeln und unterirdische Speicherorgane wurden seit SAUSSURE von zahlreichen Forschern hinsichtlich ihrer Atmung näher untersucht. Wurzeln atmen unter günstigen Bedingungen sehr lebhaft. Die Keimwurzeln von *Vicia Faba* erlitten in Versuchen von PALLADIN⁴⁾ in 20 Stunden einen Trockensubstanzverlust von 4,6 Proz. durch Sauerstoffatmung. Eingehende Untersuchungen über den Gang der CO₂-Ausscheidung durch Maiswurzeln, die in Nährlösungen gezogen wurden, finden sich bei DÉHÉRAIN und VESQUE und bei SAIKEWICZ⁵⁾, wo auch die älteren Arbeiten über Wurzelatmung zusammengestellt sind. Bei Tag soll nach den Mitteilungen von CAUVET⁶⁾ und SAIKEWICZ⁷⁾ die Kohlensäureproduktion der Wurzeln bedeutender sein, als in der Nacht. Besonders die Wurzel der Zuckerrübe ist öfters eingehend untersucht worden. Während des Aufbewahrens der Wurzeln dauert, wie schon HEINTZ⁸⁾ fand, die Respiration unter Verbrauch von Zucker fort, so daß eine Miete von 50 000 Kilo Rüben bei 10° C binnen 2-monatlicher Lagerung rund 1 Proz., d. h. 500 kg Zucker nach den Berechnungen dieses Autors verlieren würde. Die letzten Untersuchungen von STROHMER⁹⁾ über diesen Gegenstand haben gezeigt, daß man, den theoretischen Voraussetzungen entsprechend, die Atmung der Rüben auf ein Minimum herabsetzen kann, wenn man die möglichst unverletzten Wurzeln bei etwa 0° und geringem Luftzutritt lagern läßt; aufheben läßt sich aber die Wurzelatmung unter keinen Verhältnissen.

Von den unterirdischen Speicherorganen ist die Kartoffelknolle hinsichtlich ihrer Atmung am besten bekannt. MÜLLER-THURGAU¹⁰⁾ führt den interessanten Nachweis, daß die Atmungsintensität der mit dem Stock zusammenhängenden reifenden Knollen bedeutend höher ist, als die Atmungsgröße abgetrennter Knollen. Nach Durchschneiden der Verbindung mit der Mutterpflanze sinkt die Atmung einige Tage hindurch allmählich ab, und bleibt schließlich bei einer Intensität stehen, welche während der Ruheperiode der Knolle beibehalten wird. Gegen das Ende der Ruhezeit steigt die Intensität der Atmung wieder an. Über den Mechanismus des Gasaustausches und die Beschaffenheit der Innenatmosphäre von atmenden Kartoffelknollen besitzen wir Angaben von DEVAUX¹¹⁾; auch im Innern der Knollen ist die Binnenluft noch so reich an Sauerstoff, daß keine Alteration der Atmungstätigkeit durch Sauerstoffmangel anzunehmen ist. Der Kohlensäuregehalt kann aller-

1) E. GODLEWSKI, Bot. Ztg., 1882, p. 803. Vgl. auch HANRIOT u. RICHET, Compt. rend., Tome CIV, p. 435 (1887). — 2) O. REINKE, Zeitschr. Spiritusindustr., Bd. XXIV, p. 109 (1901). — 3) A. D'ARSONVAL, Compt. rend. soc. biol., 1886, p. 161. — 4) PALLADIN, Ber. bot. Ges., Bd. IV, p. 322 (1886); Bedeutung des Sauerstoffes f. d. Pfl., Bull. soc. Imp. Soc. Naturalist. Moscou, Tome LXII, p. 127 (1886). — 5) P. DÉHÉRAIN u. VESQUE, Annal. sc. nat. (6), Tome III, p. 327 (1876); SAIKEWICZ, Just bot. Jahresber., 1877, p. 722. Ferner NOBBE, Landw. Versuchst., Bd. VII, p. 451 (1865). — 6) CAUVET, Bull. soc. bot., Tome XXVII, p. 113 (1880). — 7) A. SAIKEWICZ, Annal. agron., Tome VII, p. 476 (1882). — 8) A. HEINTZ, Just bot. Jahresber., 1873, p. 358. — 9) F. STROHMER, Österr. Zeitschr. Zuckerindustr., Bd. XXXI, p. 933 (1903); Bd. XXXII, p. 1 (1903). — 10) MÜLLER-THURGAU, Landw. Jahrb., Bd. XIV, p. 851 (1885). — 11) DEVAUX, Bull. soc. bot., Tome XXXVII, p. 257, 272 (1890).

dings [ebenso im Holze nach BOEHM¹⁾] bedeutend in diesen Organen zunehmen. Hinsichtlich der Atmung von Kartoffelknollen ist auch auf einige neuere Angaben von VÖCHTING²⁾ hinzuweisen.

Chlorophyllfreie Phanerogamen wurden bezüglich ihrer Atmung untersucht von LORY³⁾ (Orobanche, Lathraea, Neottia) und von CHATIN⁴⁾ (Cytinus Hypoxystis). Die genannten Saprophyten und Parasiten atmen sehr energisch. Die blütentragenden Stengel von Monotropa fand jedoch DETMER⁵⁾ von schwacher Atmungstätigkeit.

Über die Atmung der Moose berichtete schon GRISCHOW, in neuerer Zeit BONNIER und MANGIN, sowie JÖNSSON⁶⁾. Die spezifischen Differenzen hinsichtlich der Intensität der Atmung sind nach den Angaben des letztgenannten Autors bei den Moosen ziemlich bedeutend. Für 1 kg Trockensubstanz produzierten in 10 Stunden Kohlensäure in ccm:

Sphagnum cuspidatum, Wasserform	13,7 ccm
Fontinalis antipyretica	10,5 „
Hypnum cupressiforme	7,4 „
Fissidens taxifolius	3,0 „

Versuche über Atmung von Algen stellten BONNIER und MANGIN⁷⁾ für Fucus und Nostoc an, welche ergaben, daß der Wert der Relation $\frac{\text{CO}_2}{\text{O}_2}$ bei diesen Objekten unter 0,5 herabgehen kann. Von späteren

Arbeiten sei auf die Mitteilungen von LOVÉN⁸⁾, welche marine Florideen, Phaeophyceen und Grünalgen betreffen, und von SCHLOESING⁹⁾ für Cystococcus humicola, Ulothrix zonata und Scenedesmus acutus hingewiesen. PALLADIN¹⁰⁾ verdanken wir eine Studie über die Sauerstoffatmung des einzelligen Chlorothecium saccharophilum in Reinkulturen. Auch hier überwiegt die Kohlensäureausscheidung über den Sauerstoffverbrauch. Die Intensität der Atmung auf die Trockensubstanz des Objektes bezogen, läßt sich aus PALLADINS Versuchen nicht berechnen.

Die Atmung der Flechten wurde von GRISCHOW ebenfalls schon 1819 entdeckt. 1875 untersuchte GODLEWSKI¹¹⁾ die Atmung von Borrera (Physcia) ciliaris im Dunklen, und fand, daß diese Flechte bei 17° C binnen 24 Stunden ein dem eigenen Volumen gleiches Volumen Sauerstoff konsumiert. In eingehender Weise untersuchte JUELLE¹²⁾ in neuerer Zeit die Atmung bei verschiedenen Flechtenarten.

Die Sauerstoffatmung der Pilze war bereits INGENHOUS wohl bekannt, doch scheinen quantitative Versuche hierüber erst von GRISCHOW angestellt worden zu sein, welcher eine Reihe von Hutzpilzen hinsichtlich ihrer Sauerstoffaufnahme und CO₂-Produktion in Licht und Dunkel untersuchte¹³⁾. Weitere größere Untersuchungsreihen rühren von MARCET¹⁴⁾ her, welcher auch die Atmung der Pilze in reinem Sauerstoff

1) J. BOEHM, Landw. Versacht. Bd. XXI, p. 373 (1878). — 2) VÖCHTING, Bot. Ztg., 1902, Bd. I, p. 91. — 3) CH. LORY, Annal. sc. nat., Tome VIII, p. 158 (1847). — 4) CHATIN, Compt. rend., Tome LVII, p. 553 (1863). — 5) DETMER, Jenaische Gesellsch. Med. u. Naturwiss., 18. Nov. 1881. — 6) B. JÖNSSON, Compt. rend., Tome CXXXII (1896); Tome CXIX, p. 440 (1894). — 7) BONNIER u. MANGIN, Annal. sc. nat., Tome XIX, p. 217 (1884). — 8) HEDVIG LOVÉN, Svensk. Vet. Ak. Stockholm, 1891. — 9) TH. SCHLOESING F., Compt. rend., Tome CXVII, p. 813 (1894). — 10) W. PALLADIN, Centr. f. Bakt. (II), Bd. XI, p. 146 (1903); L. PETRASCHESKY, Ber. bot. Ges., Bd. XXII, p. 323 (1904). — 11) E. GODLEWSKI, Just bot. Jahresber., 1875, p. 883. — 12) H. JUELLE, Rev. gén. bot., Tome IV, p. 112 (1892); Compt. rend., Tome CXIII, p. 920 (1891). — 13) Vgl. GRISCHOW, l. c. (1819), p. 161. — 14) F. MARCET, Annal. chim. phys. (2), Tome LVIII, p. 407 (1835).

und reinem Stickstoffgas studierte. Viele Arbeiten über Atmung der Pilze beziehen sich auf das Verhältnis zur Nahrung, Temperatur, Licht etc. und sind im folgenden Paragraphen gelegentlich der Würdigung des Einflusses dieser Faktoren auf die Sauerstoffatmung näher berührt. Die Atmung der Schimmelpilze hat wohl zuerst PASTEUR ¹⁾ untersucht. In neuerer Zeit haben sich hiermit DIAKONOW ²⁾ und viele andere Forscher befaßt. Auch für die Atmung der Hefe waren die Arbeiten PASTEURS, ferner diejenigen von SCHÜTZENBERGER grundlegend. Die höheren Pilze (verschiedene Agaricineen und Polyporeen) wurden in neuerer Zeit besonders durch BONNIER und MANGIN ³⁾ in geeigneten Apparaten auf ihren Gasaustausch in der Atmung hin untersucht. Das

Verhältnis $\frac{\text{CO}_2}{\text{O}_2}$ war für die einzelnen Arten verschieden, immer aber kleiner als 1: von der Temperatur zeigte es sich in seinem Werte nicht abhängig. Anders scheint es bei der Atmung der Hefe zu sein, die von GRÉHAUT und QUINQUAUD ⁴⁾ daraufhin untersucht wurde. Diese Autoren, mit welchen frühere Angaben von PAUMÉS ⁵⁾ nicht übereinstimmen, gaben für den Atmungs gaswechsel der Hefe folgende Zahlen:

Temperatur	Versuchsdauer	O ₂	CO ₂	$\frac{\text{CO}_2}{\text{O}_2}$
0°	60 Minuten	2,4 ccm	2,1 ccm	0,87
9,7°	66 "	5,3 "	3,4 "	0,64
13,8°	30 "	2,4 "	2,6 "	1,06
17,0°	30 "	3,0 "	3,2 "	1,05
19,5°	30 "	2,8 "	3,9 "	1,4
21,0°	30 "	3,8 "	6,0 "	1,5
26,0°	30 "	3,1 "	5,8 "	1,9
27,6°	30 "	4,1 "	9,6 "	2,3
30,3°	30 "	3,9 "	9,4 "	2,4
36,0°	30 "	4,0 "	9,6 "	2,4
40,0°	15 "	3,5 "	11,2 "	3,2
46,3°	30 "	4,9 "	22,3 "	4,5

Hier ist also das Verhältnis der ausgeschiedenen CO₂-Menge zum aufgenommenen Sauerstoff mit der Temperatur veränderlich und nimmt mit der steigenden Temperatur konstant zu. Die nähere Würdigung dieser Erfahrung gehört in die folgenden Darlegungen.

Auch auf den Atmungs gaswechsel der Bakterien wird noch gelegentlich der Ausführungen über Abhängigkeit der Atmung von äußeren Faktoren und anderen Anlässen in den weiteren Paragraphen zurückzukommen sein. Die ersten Untersuchungen über Atmung von Bakterien stammen von HATTON ⁶⁾ und von LIBORIUS ⁷⁾. Der letztgenannte Forscher machte zuerst die seither allgemein gebräuchliche Unterscheidung der „obligat“ und „fakultativ“ sauerstoffbedürftigen Formen.

LÜBBERT ⁸⁾ stellte Untersuchungen über die Atmung des *Staphylococcus pyogenes aureus* an; SCHITTENHELM und SCHRÖTER ⁹⁾ für *Bact.*

1) PASTEUR, *Flora* 1863, p. 9. — 2) DIAKONOW, *Ber. bot. Ges.*, Bd. IV, p. 2 (1886). — 3) BONNIER u. MANGIN, *Annal. sc. nat.*, Tome XVII, p. 210 (1884). — 4) GRÉHAUT u. QUINQUAUD, *Compt. rend.*, Tome CVI, p. 609 (1888). — 5) PAUMÉS, *Just bot. Jahresber.*, 1884, Bd. I, p. 92. — 6) F. HATTON, *Journ. chem. soc. London*, Vol. XXXIX, p. 247 (1881). — 7) P. LIBORIUS, *Zeitschr. f. Hygiene*, Bd. I, p. 115 (1886). — 8) LÜBBERT, *Biolog. Spaltpilzuntersuchungen* (1886), p. 38. — 9) A. SCHITTENHELM u. F. SCHRÖTER, *Centr. Bakt.* (1), Bd. XXXV, p. 146 (1903).

coli commune. HESSE¹⁾ studierte die Beziehungen zwischen Wachstum und Atmungs-gaswechsel von Bakterien. Es sei auch an die interessanten Beobachtungen BEIJERINCK's²⁾ über die „Atmungsfiguren“ bei Bakterien erinnert. In letzter Zeit hat TANGL³⁾ versucht, die gesamte kalorimetrisch bestimmbare Energie in ihrem Verbräuche während der Entwicklung von Bakterien auf bestimmten Substraten zu kontrollieren. Beziehungen zum Atmungs-gaswechsel wurden jedoch hierbei nicht verfolgt. Zur Untersuchung des Gaswechsels von Bakterien hat WEISSENBERG⁴⁾ einen kleinen registrierenden Apparat angegeben.

Ozon wird von Bakterien wie von anderen Organismen an Stelle von Sauerstoff in der Atmung nicht verwendet, sondern wirkt schädlich⁵⁾.

§ 5.

Atmung und Entwicklungsperiode.

A. MAYER⁶⁾ hat 1875 richtig hervorgehoben, wie wichtig es sei, den Atmungsstoffwechsel andauernd während einer längeren Entwicklungsperiode von Pflanzen und Pflanzenorganen zu verfolgen. Man hat hierbei zwei Wege zur Verfügung: die Feststellung des Gasaustausches oder die elementaranalytische Methode.

Besonders geeignet zur Untersuchung derartiger Probleme ist die Keimung der Samen, die in der Tat seit HUBER (1801)⁷⁾ und SAUSSURE⁸⁾ vielfältig studiert worden ist. Eine Arbeit über die Keimung von *Ricinus* lieferte 1865 FLEURY⁹⁾, und sodann sind Studien von WIESNER¹⁰⁾ über die Temperaturerhöhung und den Gang der CO₂-Entwicklung beim Keimen des Hanfes und anderer Objekte zu erwähnen. Genauere Daten lieferte SACHSSE¹¹⁾ in seinen Studien über die Keimung von *Pisum*. Der von WOLKOFF und MAYER¹²⁾ beschriebene Atmungsapparat wurde sodann von MAYER¹³⁾ in ausführlichen Untersuchungen über die Keimung des Weizens verwendet, worin die „große Periode der Atmung“ für Keimpflanzen mit Hilfe der Feststellung des Gasaustausches zum erstenmal bestimmt wurde. Die Intensität der Atmung steigt nach Aufnahme des Sauerstoffatmungsprozesses sehr rasch an, verharrt einige Tage auf ihrem Maximum und zeigt am 20.—21. Tage eine Neigung zum Abfall (für 22—24° C). Aus MAYERS Tabellen seien nachstehende Werte angeführt, sie entsprechen 4 Keimpflanzen.

1) W. HESSE, Zeitschr. Hyg., Bd. XV, p. 17 (1893). — 2) BEIJERINCK, Centr. f. Bakt., Bd. XIV, No. 23 (1893). — 3) F. TANGL, Pflüg. Arch., Bd. XCVIII, p. 475 (1903). — 4) H. WEISSENBERG, Centr. Bakt. (II), Bd. VIII, p. 370 (1902). — 5) Vgl. z. B. OHLMÜLLER, Arbeiten kais. Gesundheitsamt, Bd. VIII, Heft 1 (1892); H. SONNTAG, Zeitschr. Hyg., Bd. VIII, p. 95 (1890); WISSOKOWICZ, Einfluß von Ozon auf das Wachstum von Bakterien, 1890. — 6) A. MAYER, Landw. Versuchst., Bd. XVIII, p. 245 (1875). — 7) FR. HUBER u. SENEBIER, Mémoires sur l'influence de l'air dans la germination (1801), p. 110. — 8) SAUSSURE, Mém. soc. phys. Genève, Tome VI, p. 557 (1833). — 9) FLEURY, Ann. chim. phys. (4), Tome IV, p. 44 (1865). — 10) WIESNER, Landw. Versuchst., Bd. XV, p. 135 (1872). — 11) R. SACHSSE, Keimung von *Pisum* (1872). — 12) A. v. WOLKOFF u. A. MAYER, Landw. Jahrb., Bd. III, p. 481 (1874). — 13) A. MAYER, Landw. Versuchst., Bd. XVIII, p. 245 (1875).

	Tag	Gasvolum. ccm	Sauerstoff- verbrauch		Tem- peratur	
			absol.	stündlich ccm		
I	1. 9 ^h 30' a. m.	56,71	0,06	0,01	23,3 ^o C	Quellung des Em- bryos merklich Plumula 3 mm lang
	1. 4 ^h 35' p. m.	56,65				
	2. 9 ^h 50' a. m.	55,81	0,84	0,04	24,0 ^o C	
	3. 3 ^h p. m.	54,41	1,40	0,05	24,1 ^o C	
II	3. 9 ^h 45' p. m.	59,07	1,03	0,13	23,9 ^o C	Plumula 7 mm lang
	4. 9 ^h 5' a. m.	55,64	2,40	0,16	24,2 ^o C	
III	6. 10 ^h 25' a. m.	61,38	1,15	0,16	22,5 ^o C	Plumula 71 mm lang
	7. 8 ^h 25' a. m.	57,23	3,00	0,20	24,2 ^o C	
IV	8. 9 ^h 50' a. m.	57,90	1,37	0,19	24,0 ^o C	Plumula 111 mm lang
	9. 9 ^h a. m.	53,31	1,32	0,17	24,2 ^o C	
	4 ^h 45' p. m.	51,99				

BORODIN¹⁾ gelangte zu ähnlichen Resultaten für *Lepidium*. Bei 19—20° trat das Maximum der Atmung am Ende des dritten Versuchstages ein und betrug bei 1,8 g Samen stündlich 0,0008 g aus-
geschiedenes CO₂; bei 24° C war das Maximum am Anfange des dritten Tages eingetreten mit einer stündlichen CO₂-Produktion von 0,0009 g.

RISCHAWI²⁾ machte auf einige spezifische Differenzen in der Gestalt der Atmungskurve bei verschiedenen Pflanzen aufmerksam. Für Weizen konnten die Befunde von MAYER bestätigt werden, während sich für *Vicia Faba* ergab, daß sich die Atmungsintensität von Anfang an ziemlich auf derselben Höhe während der ersten vier Wochen der Vegetation hält. Der hierbei verwendete Atmungsapparat war dem PETTENKOFERSchen Apparate ähnlich.

Daß die Inhaltsstoffe der keimenden Samen wesentlichen Einfluß auf den Gang der Atmung nehmen, erfuhr schon SAUSSURE³⁾, dem wir den Nachweis verdanken, daß Reservefett enthaltende Samen viel mehr Sauerstoff aufnehmen, als sie Kohlensäure produzieren. Eingehend befaßten sich mit dieser Frage in neuester Zeit zunächst DETMER⁴⁾, sowie GODLEWSKI⁵⁾, aus deren Arbeiten überdies hervorgeht, daß später, wenn die auf Kosten des Fettes entstandenen Kohlenhydrate zur Veratmung gelangen, die Differenz O—CO₂ immer kleiner wird. Stärkereiche Samen nehmen aber stets etwa so viel Sauerstoff auf, als sie CO₂ produzieren. Auch im Reifungsprozesse fettreicher Samen wird ein erheblich kleineres Sauerstoffvolumen verbraucht, als das ausgeschiedene CO₂-Volumen beträgt, weil beim Übergange aus dem kohlenhydratreichen Lebensstadium in das fettreiche Reifungsstadium reichlich sauerstoffarme Substanzen gebildet werden.

Diese Versuche über Keimungsgaswechsel sind jedoch nicht leicht in möglichst fehlerfreier kritischer Weise anzustellen. In den älteren Arbeiten ist der erhebliche Einfluß von Spaltpilzansiedelungen auf den keimenden Samen nicht beachtet worden, worauf auch manche hier nicht weiter berücksichtigte Angaben über Wasserstoff- und Stickstoffentbindung im Keimungsprozesse zurückzuführen sind. Außer der Ver-

1) BORODIN, Just bot. Jahresber., 1875, p. 380. — 2) L. RISCHAWI, Landw. Versuchstat., Bd. XIX, p. 321 (1876); Just bot. Jahresber., 1877, p. 721. — 3) SAUSSURE, Biblioth. univers. Genève (1842), Tome XL, p. 368. — 4) W. DETMER, Keimung ölhalt. Samen (1875). — 5) GODLEWSKI, Jahrb. wiss. Bot., Bd. XIII, Heft 3 (1882).

meidung von Bakterieninfektion ist auch der Retention und Absorption von Gasen durch das Keimlingsmaterial Rechnung zu tragen; besonders Kohlensäure wird von den Geweben in erheblicher Menge zurückgehalten¹⁾. Auch durch Evakuierung gelingt es nicht immer, den absorbierten Gasanteil vollständig zu gewinnen. Es ist ferner der Komplex dieser schwer hinreichend eliminierbaren Ursachen von Ungenauigkeiten der Resultate überdies noch mit der Temperatur veränderlich²⁾. Bisher ist es noch kaum gelungen, alle diese Fehlerquellen an sorgfältig ausgewähltem Material hinreichend aufzuklären und praktisch auf ein Minimum zu reduzieren. Ein methodischer Fortschritt scheint aber in neuester Zeit in den Studien von POLOWCZOW³⁾ zu liegen, besonders hinsichtlich des Arbeitens unter Ausschluß von Bakterien und der Bestimmung kleiner Gasmengen in relativ kurzer Zeit.

Die Atmung von *Allium* (*Cepa*) während der Entwicklung der Laubtriebe aus der Zwiebel wurde durch SAINT-ANDRÉ⁴⁾ näher verfolgt.

Die Atmungskurven für Zweige von verschiedenen Holzgewächsen hat BORODIN⁵⁾ in zahlreichen Versuchen zu ermitteln getrachtet.

Für Blätter versuchten BONNIER und MANGIN⁶⁾ während deren Vegetationsdauer den Atmungsgaswechsel zu kontrollieren. Das Verhältnis $\frac{\text{CO}_2}{\text{O}_2}$ war bei *Hedera*, *Evonymus*, *Sorothamnus* nicht konstant, sondern erreichte sein Maximum = 1 im Sommer, sein Minimum im Winter.

Für Bakterien ergaben die Untersuchungen von HESSE⁷⁾, daß zur Zeit des lebhaftesten Wachstums der Kulturen weit mehr Sauerstoff aufgenommen wird, als in der ausgeschiedenen CO₂ Sauerstoff enthalten ist. Der Gasaustausch ist um so reichlicher, je energischer das Wachstum der Kulturen vor sich geht. Die Verhältnisse der Sauerstoffbindung liegen hier kompliziert und sind bisher noch nicht hinreichend aufgeklärt.

Ein weiteres Mittel, die Atmung von Pflanzen im Versuche zu kontrollieren, besitzen wir in der Elementaranalyse und in der Aufstellung der Bilanz für Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, wobei man natürlich die Gaszufuhr und Gasabgabe nach außen hin messend festzustellen hat. Über solche Versuche berichtete wohl zuerst BOUSSINGAULT⁸⁾, welcher mit Klee-, Weizen- und Erbsensamen experimentierte. Für *Trifolium pratense* erhielt er folgende Zahlen:

	In Proz. der Trockensubstanz			
	C	H	N	O
Kleesamen ungekeimt	50,8	6,0	7,2	36,0
„ gekeimt	51,5	6,3	8,0	34,2
	In absoluten Mengen in Gramm			
	C	H	O	N
Kleesamen ungekeimt	1,222	0,144	0,866	0,173
„ gekeimt	1,154	0,141	0,767	0,179
Differenz	— 0,068	— 0,003	— 0,099	+ 0,006

1) Vgl. DÉHÉRAIN u. MAQUENNE, *Compt. rend.*, Tome CI, p. 887, 1020 (1885). — 2) Vgl. MOISSAN, *Ann. sc. nat.* (6), Tome VII, p. 322 (1878). — 3) W. POLOWCZOW, *Mémoire Acad. Imp. Pétersbourg* (8), Tome XII, p. 1 (1902). — 4) E. SAINT-ANDRÉ, *Ann. agron.*, Tome III, p. 306 (1877). — 5) BORODIN, *Just bot. Jahresber.* 1878, p. 620. — 6) BONNIER u. MANGIN, *Compt. rend.*, Tome C, p. 1092 (1885). — 7) S. *Ann.* 1, p. 389. — 8) BOUSSINGAULT, *Ann. sc. nat.* (2), Tome X p. 257 (1838).

Die größte Verminderung zeigte somit der absolute Gehalt an Sauerstoff.

Späterhin lieferte FLEURY¹⁾ weitere Belege in dieser Richtung für Ölsamen; hier konnte gezeigt werden, wie der Sauerstoffgehalt während der Keimung des Samens relativ und absolut vermehrt wird.

Sodann bediente sich SACHSSE²⁾ in seinen Untersuchungen über die Keimung der Erbse elementaranalytischer Methoden. Seinen Angaben sind die folgenden als Mittelzahlen entnommen:

	In Proz. der Trockensubstanz				
	C	H	N	O	Asche
Ungekeimte Erbsen	46,28	6,34	3,82	40,52	3,05
Keimlinge I. Per.	46,25	6,38	4,00	40,18	3,19
„ II. Per.	46,41	6,28	4,10	39,89	3,32

Bis zum Ende der ersten Keimungsperiode waren 96,58 Proz. der ursprünglichen Trockensubstanz verblieben. Verloren waren 1,61 g C, 0,18 g H und 1,71 g O. Am Ende der zweiten Keimungsperiode waren noch 92,54 Proz. der ursprünglichen Trockensubstanz da; verloren waren 3,34 g C, 0,53 g H, 3,60 g O. Am Ende der ersten Keimungsperiode waren 4,34 g Stärke, am Ende der zweiten Periode 4,67 g Stärke verbraucht. Gute elementaranalytische Untersuchungen über die Keimung von Cucurbita verdanken wir LASKOWSKY³⁾. Daß bei der Atmung außer Kohlensäure Wasser als Verbrennungsprodukt entsteht, hatte bereits SAUSSURE für Pflanzen gezeigt. Den ersten Versuch, die gebildete Wassermenge quantitativ zu bestimmen, machten OUDEMANS und RAUWENHOFF⁴⁾. LASKOWSKY stellte ebenfalls eine Reihe von Bestimmungen an, um die bei der Atmung von Cucurbitakeimlingen gebildete Wassermenge kennen zu lernen. Bei niederen Temperaturen kam etwas über 2 mg CO₂ auf 1 mg gebildetes Wasser, bei höheren Temperaturen war das Verhältnis schwankend. Auch OUDEMANS und RAUWENHOFF hatten eine im Verhältnis zur Kohlensäurebildung relativ kleine H₂O-Bildung gefunden.

Von älteren Untersuchungen seien noch die elementaranalytischen Bestimmungen von HELLRIEGEL⁵⁾ an Raps, sowie die Studien von BOUSSINGAULT⁶⁾ an Erbsen, Roggen, Mais und Bohnen genannt.

Schließlich seien als Zahlenbelege noch Angaben von DETMER⁷⁾ über Mais und Hanf angeführt.

	In Proz. der Trockensubstanz				
	C	H	N	Asche	O
Ungekeimte Maiskörner	47,65	7,87	1,71	1,50	41,27
I. 8-tägige Keimlinge	47,35	7,05	1,78	1,83	41,99
II. 4-wöchentl. „	48,11	8,12	2,59	2,84	38,34
III. 5- „ „	48,13	8,07	3,15	3,47	37,18

Mit Berücksichtigung des Verlustes an Trockensubstanz stellten sich die Verluste in Gramm an

1) FLEURY, Ann. chim. phys. (4), Tome IV, p. 47 (1865). — 2) R. SACHSSE, Untersuch. über die Keimung von Pisum, 1872. — 3) N. LASKOWSKY, l. c., 1874, p. 232. — 4) OUDEMANS u. RAUWENHOFF, Linnæa, 1858—59, Tom. XIV, p. 213. — 5) HELLRIEGEL, Journ. prakt. Chem., Bd. LXIV, p. 102 (1855). — 6) BOUSSINGAULT, Agronomie. Tome IV, p. 245 (1868); Compt. rend., Tome LVIII, p. 881 (1864). — 7) W. DETMER, Physiol. Untersuch. über die Keimung, 1875.

	C	H	O
1-wöchentlichen Keimlingen	4,57	1,46	3,06
4- " "	14,12	1,52	15,13
5- " "	4,41	0,77	4,11

Hanfrüchte enthielten nach 7-tägiger Keimung 96,91 Proz. der ursprünglichen Trockensubstanz. Die Elementaranalyse ergab

	In Proz. der Trockensubstanz				Asche
	C	H	N	O	
bei ungekeimten Früchten	57,27	8,29	4,01	25,93	4,50
bei 7-tägigen Keimlingen	56,29	8,10	3,96	26,99	4,66

In ähnlicher Weise illustrieren die von WILSING¹⁾ gegebenen Zahlen den Stoffumsatz bei der Keimung.

	C	H	O	N
100 g Samentrockensubstanz	50,10	7,22	33,85	5,91
Nach 3 Tagen 93,64 Trockensubst.	47,76	6,66	30,36	5,94
" 5 " 91,32 "	45,58	6,17	30,72	5,93
" 7 " 88,83 "	43,69	6,01	30,27	5,94
" 9 " 85,48 "	41,42	5,73	29,56	5,85

Es ist schließlich, wie RODEWALD²⁾ in einer Reihe verdienstvoller Arbeiten gezeigt hat, experimentell möglich, die im Atmungsprozesse der Pflanzen gelieferte Energie in Form von Wärmeabgabe und äußerer Arbeit, welche hier wesentlich in Wasserverdunstung geleistet ist, wiederzufinden. Die Wärmeproduktion bei der Atmung wird durch die folgenden Versuchsergebnisse RODEWALDS an Kohlrabi in ihrem Zusammenhang mit dem Gasaustausche dargestellt.

Versuch No.	Abgegeb. CO ₂ in cem	Aufgenomm. O ₂ in cem	Wärmeabgabe in Kalor.	CO ₂ /O ₂	Für 1 cem CO ₂ Wärme abgegeben	Für 1 cem O ₂ Wärme abgegeben
I	6,175	5,842	30,3	1,057	4,91 Kal.	5,19 Kal.
II	4,883	4,354	19,7	1,121	4,03 "	4,53 "
III	4,625	4,507	19,6	1,026	4,24 "	4,35 "

Die Gesetze des Energieverbrauches und des Kraftumsatzes in der Atmung kennen zu lernen, und die gefundenen Resultate mit den übrigen bezüglich des Atmungsgaswechsels und der elementaren Zusammensetzung eruierten Tatsachen zu konfrontieren, ist übrigens noch eine wichtige Aufgabe der Zukunft, da die Untersuchungen RODEWALDS in neuerer Zeit leider von keiner Seite mit passendem Pflanzenmaterial wieder aufgenommen worden sind.

§ 6.

Einfluß äußerer Faktoren auf den Gang der Atmung.

I. Partiärdruck des Sauerstoffes. Schon SAUSSURE, dem eine Reihe von älteren, noch ungenauen Angaben voranging, teilt zahlreiche sorgfältige Beobachtungen mit, wie Vegetation, Keimung und Atmung im luftverdünnten Raume verlaufen, und ob ein Aufenthalt in reinem Sauerstoffgas Einfluß auf die Lebensvorgänge nimmt. Die Betrachtungen über den Einfluß verschiedener Sauerstoffpartiärdrücken

1) H. WILSING, Journ. f. Landw., Bd. XXXII, p. 523 (1884). — 2) RODEWALD, Jahrb. wiss. Bot., Bd. XVIII, p. 263 (1887); Bd. XIX, p. 221 (1888); Bd. XX, p. 261 (1889).

auf die Atmung führen uns zu der Frage, ob es nicht Organismen gibt, welche nicht wie die höheren Tiere und Pflanzen auf den Normaldruck des Sauerstoffes in der Atmosphäre abgestimmt sind, sondern auf niedrigeren Teildruck des Sauerstoffes, und inwiefern die Weite der eben noch erträglichen Druckschwankungen für alle Pflanzen dieselbe ist oder nicht.

In der Tat sind weitgehende Differenzen in dieser Richtung vorhanden. Die höheren Pflanzen vermögen ihre Atmungstätigkeit anscheinend noch normal bei viel höherem und viel niedrigerem Sauerstoffpartialdruck auszuüben, als ihnen in der Atmosphäre geboten wird. Andererseits gibt es Bakterien, welche ihr Leben nur innerhalb sehr enger Grenzen der Sauerstoffspannung fristen können; denn wir haben die obligat anaëroben Bakterienformen mit BELJERINCK, CHUDJAKOW und anderen Forschern als Wesen aufzufassen, welche nur sehr geringe Sauerstoffspannung vertragen, und für welche eine höhere Sauerstoffkonzentration in ähnlicher Weise schädlich wirkt, wie eine höhere Zuckerkonzentration für die Nitritmikroben (vergl. p. 123); solche Organismen sind selbstredend an andere Energiequellen angepaßt, als die höheren Pflanzen, und es wird noch darzulegen sein, wie wichtig und vielseitig die Rolle des Zuckers für die Anaëroben ist. Die größte Elastizität in ihrem Verhältnis zum Sauerstoff besitzen die fakultativ anaëroben Gewächse, welche sich sowohl dem Modus des sauerstoffliebenden Lebens, als der Lebensweise der Obligatanaëroben anpassen können. Wir dürfen natürlich nicht aus der Fortdauer einer Lebensfunktion, wie Plasmaströmung, Geißelbewegung, Wachstum oder Reizbewegungen bei abnorm niedriger Sauerstoffspannung bei Äroben auf eine Fortdauer der Energiebeschaffung auf Kosten des freien Sauerstoffes allein schließen, da andere Energiequellen, wie Alkoholgärung, Nitritspaltung eventuell beim Übergang zum anaëroben Stoffwechsel nach und nach an Bedeutung gewinnen können. Dies haben wir uns bezüglich des Wachstums höherer Pflanzen im luftverdünnten Raume [WIELER, CORRENS, NABOKICH¹⁾] oder der Fortdauer der Plasmaströmung bei *Nitella* trotz Sauerstoffentziehung [KÜHNE²⁾] vor Augen zu halten.

Höhere Pflanzen sind gegen die Herabsetzung der Sauerstoffpartialdruck in ihrer Sauerstoffatmung, wie schon SAUSSURE³⁾ fand, so unempfindlich, daß die Atmung ungeschwächt fort dauert, wenn man die O-Pression auf die Hälfte der Norm herabsetzt. Nach P. BERT⁴⁾ ist die Luftdruckgrenze für die ungestörte Keimung der Kresse bei 120 mm, bei Gerste 60 mm. Daß allein die Tension des Sauerstoffes hierbei maßgebend ist, ersah BERT daraus, daß der niedere Druck in sauerstoffreicherer Luft die Keimung etwa bei derselben Grenze sistiert. Unzureichende Versuche hierüber finden sich übrigens schon bei

1) A. WIELER, *Untersuch. a. d. bot. Inst. Tübingen*, Bd. I, p. 189 (1883); *Ber. bot. Ges.*, Bd. XVIII, p. 366 (1901); CORRENS, *Flora* 1892, p. 87; NABOKICH, *Beihfte bot. Centr.*, Bd. XIII, p. 272 (1903). — 2) KÜHNE, *Zeitschr. Biol.*, Bd. XXXV, p. 43 (1897). In dieser Arbeit wurden manche Widersprüche in älteren Arbeiten über den Gegenstand: CORTI, *Osservazioni micr.*, Lucca 1774; KÜHNE, *Untersuch. über das Protoplasma*, 1864; DUTROCHET, *Ann. sc. nat.* (2), Tome IX, p. 31 (1838); HOFMEISTER, *Pflanzenzelle*, p. 49 (1867) aufgeklärt. — 3) SAUSSURE, *Mém. soc. phys. Genève* (1833). Tome VI, p. 552. — 4) P. BERT, *Compt. rend.*, Tome LXXVI, p. 1493 (1873); Tome LXXVII, p. 531 (1873); Tome LXXX, p. 1579 (1875); *Ann. chim. phys.* (5), Tome VII, p. 145 (1876); *La pression barométrique* (1878), p. 845.

DÖBEREINER¹⁾. BERT experimentierte auch mit Mimosa und mit Algen. Versuche von WILSON²⁾ ergaben, daß Helianthuskeimlinge noch in einer Atmosphäre, die aus $\frac{1}{5}$ Luft und $\frac{4}{5}$ Wasserstoff besteht, ungestört fortatmen. Der Succurs der intramolekularen Atmung setzt erst bei einem Gemisch $\frac{19}{20}$ H₂ + $\frac{1}{20}$ Luft ein. Nach JOHANNSEN³⁾ braucht nicht einmal bei 1 Proz. Sauerstoffgehalt in verdünnter Luft die Atmung alteriert zu sein. STICH⁴⁾ hat geprüft, wie sich die Relation CO₂:O₂ bei vermindertem Sauerstoffpartiärdruck stellt. Früher hatte GODLEWSKI⁵⁾ angenommen, daß dieses Verhältnis, indem Sauerstoffkonsum und CO₂-Produktion sich gleichmäßig vermindern, ziemlich ungeändert bleibt. Es besteht nach STICH in der Tat eine weitgehende Unabhängigkeit der absoluten Mengen von konsumiertem CO₂ und abgegebener CO₂, sowie der Relation $\frac{\text{CO}_2}{\text{O}_2}$ von der Sauerstoffpartiärdrückung; die Abnahme der

CO₂-Produktion setzte bei den verschiedenen untersuchten Objekten bei ungleicher Grenze ein. Bei Anemone japonica (Blüten), Prunus domestica (Früchte), den Keimlingen von Helianthus, Triticum, Vicia war noch bei 2 Proz. Sauerstoffgehalt die ausgeatmete Menge CO₂ normal, bei anderen Objekten aber schon merklich geringer. Ändert sich der Sauerstoffgehalt der Luft plötzlich und stark, so können beträchtliche Änderungen der Relation CO₂:O₂ eintreten. Auch die Arbeiten von BONNIER⁶⁾ und von MANGIN⁷⁾ bestätigten die weitgehende Unabhängigkeit der Sauerstoffatmung höherer Pflanzen von vermindertem Sauerstoffpartiärdrucke.

In der Natur kann auf der Erdoberfläche, selbst in den höchsten Regionen des Pflanzenwuchses, der Sauerstoffgehalt nur relativ unbedeutend, auf 5–8 Proz. herabsinken. In der Tiefsee setzt ebenfalls nicht der Mangel an Sauerstoff, sondern der Mangel an Licht dem Pflanzenleben eine Tiefengrenze.

Das Aufsuchen von Wasserregionen mit bestimmter Sauerstoffspannung wird sehr hübsch bei Bakterien durch die „Atmungsfiguren“ der beweglichen Formen demonstriert [BEIJERINCK⁸⁾]. Sehr hohe Empfindlichkeit gegen minimale Sauerstoffspannungen und relativ nahe am normalen Sauerstoffdruck gelegenes Optimum zeigen jene Bakterien der Proteusgruppe, welche man nach ENGELMANN⁹⁾ Vorgänge zum Nachweise der vom Chlorophyllapparate von Algen ausgeschiedenen Sauerstoffspuren benutzen kann; es gelingt so nach ENGELMANN sogar noch 1 Hundertbillionstel Milligramm Sauerstoff nachzuweisen. Auch an den Aërotropismus von Keimwurzeln [MOLISCH¹⁰⁾] ist zu erinnern als einer Erscheinung, die uns demonstriert, wie durch Sauerstoffkonzentrationen, die noch lange zum Unterhalt der normalen Atmung dienen könnten, bereits Reizreaktionen ausgelöst werden, welche zum Genusse optimaler Sauerstoffspannung führen.

Fakultative Anaërobe, welche ohne Sauerstoffatmung sehr wohl zu leben verstehen, sind aber immerhin imstande, sehr kleine Mengen ge-

1) DÖBEREINER, Gilberts Ann., Bd. LXXII, p. 212 (1822). — 2) WILSON, Tübing. Untersuch., Bd. I, p. 655 (1885) mitgeteilt v. PFEFFER. — 3) W. JOHANNSEN, ibid., Bd. I, p. 716 (1885). — 4) C. STICH, Flora 1891, p. 1. — 5) GODLEWSKI, Jahrb. wiss. Bot., Bd. XIII, p. 491 (1882). — 6) BONNIER u. MANGIN, Ann. sc. nat. (6), Tome XVII, p. 265; Tome XVIII, p. 359; Tome XIX, p. 246 (1884). — 7) MANGIN, Compt. rend., Tome CXXII, p. 747 (1896). — 8) BEIJERINCK, Centr. Bakt., Bd. XIV, p. 327 (1893). — 9) ENGELMANN, Bot. Ztg., 1881, p. 441; 1882, p. 325. — 10) MOLISCH, Sitz.-Ber. Wien. Akad., Bd. XC (I), p. 194 (1884). Doch ist die Deutung dieser Erscheinungen noch nicht ganz sicher.

botenen Sauerstoffes auszunutzen und der Umgebung zu entziehen, wie hinsichtlich der Hefe von SCHÜTZENBERGER¹⁾ gezeigt wurde. Wie die von KÜHNE außer Zweifel gerückte hochgradige Resistenz der Nitellazellen gegen Sauerstoffentziehung vermuten läßt, dürften auch im Bereiche der Algen und höheren Pflanzen ähnliche Fälle fakultativer Anaërobie bei näherem Nachsuchen noch gefunden werden, worauf vielleicht auch die durch SAUSSURE, GARREAU, FREYBERG konstatierte geringere Atmungstätigkeit von Sumpfpflanzen hindeutet. Die im Schlamm vegetierenden Rhizome und tief submers lebenden Blätter dürften in stehenden Gewässern nicht immer reichlichen Sauerstoffzutritt genießen.

Bei Erhöhung der Sauerstoffpartiärdrückung ist stets, wie BERT betont hat, die Konzentration des Sauerstoffes ausschlaggebend, und wenn in 1 Liter einer verdünnten sauerstoffreichen Luft ebensoviel Sauerstoff geboten ist, wie in 1 Liter komprimierter, sauerstoffarmer Luft, so ist der physiologische Effekt beider Luftarten gleich.

Schon SCHEELE fand, daß Erbsen in reinem Sauerstoffgas zu keimen vermögen. Dieser Versuch wurde von vielen Forschern des 18. Jahrhunderts: PRIESTLEY und GIRTANNER²⁾, SENEBIER, HUMBOLDT, ROLLO, HUBER und SENEBIER, später auch durch DÖBEREINER³⁾ mit dem gleichen Erfolge wiederholt; die öfters von diesen Autoren angegebene Wachstumshehmung in späteren Keimungsstadien war vielleicht durch Chlorospuren im Sauerstoffgas bedingt. Auch SAUSSURE berichtet über den gleichen Versuch.

P. BERT verglich in seinen grundlegenden Untersuchungen den Verlauf der Keimung bei höherem Luftdrucke und in sauerstoffreicher verdünnter Luft. Die Keimlinge zeigten bei 4—5 Atmosphären noch keine auffallenden Erscheinungen; bei noch höherem Drucke trat jedoch Blaß- und Schwächigwerden der Triebe ein, bei 10 Atmosphären war nur schwache Wurzelbildung bei Gerste vorhanden. Mimosa ging rasch zugrunde in gewöhnlicher Luft unter 6 Atmosphären Druck oder sauerstoffreicher Luft bei 2 Atmosphären.

Reiner Sauerstoff schließt sich in seinen Wirkungen daran an, wie die Untersuchungen von BOEHM⁴⁾, WIELER, BORODIN⁵⁾ und anderer lehrten.

Bakterien sind gegen Druckerhöhungen des umgebenden Sauerstoffes, wie schon BERT⁶⁾ fand, oft weitgehend unempfindlich; sogar bei 3000 kg Druck auf 1 qcm sah ROGER⁷⁾ noch nicht alle Bakterien absterben.

1) SCHÜTZENBERGER, Ber. chem. Ges., Bd. VI, p. 1477 (1873). — 2) PRIESTLEY u. GIRTANNER, zit. in HUMBOLDT, Aphorismen, p. 68; ROLLO, Ann. chim., Tome XXV (1798); SENEBIER, Recherch. sur l'infl. de la lumière solaire; HUMBOLDT, l. c.; HUBER u. SENEBIER, Mém. sur l'infl. de l'air et de diverses subst. gaz. sur la germination. Genève, 1801, p. 18. — 3) DÖBEREINER, Gibb. Annal., Bd. LXXII, p. 212 (1822). — 4) J. BOEHM, Sitz.-Ber. Wien. Akad., Bd. LXVIII (I), (1873). Dann DÉHÉRAIN u. LANDRIN, Ann. sc. nat., Tome XIX, p. 358 (1874); Compt. rend., Tome LXXVIII, p. 1488 (1874). — 5) BORODIN, Bot. Ztg., 1881, p. 127. Ferner WIELER, l. c.; JACCARD, Compt. rend., Tome CXVI, p. 830 (1893); JENTYS, Untersuch. bot. Inst. Tübingen, Bd. II, p. 419 (1888); BOEHM, Bot. Centr., Bd. L, p. 201 (1892); A. PÜTTER, Zeitschr. allg. Physiol., Bd. III, p. 363 (1903). — 6) P. BERT, Compt. rend., Tome LXXXIV, p. 1130 (1877). — 7) H. ROGER, Compt. rend., Tome CXIX, p. 963 (1894). Vgl. auch CHLOPIN u. TAMMANN, Zeitschr. Hyg., Bd. XLV, No. 1 (1904). Nach WOSNESSENSKI, Compt. r., Bd. XCVIII, p. 314 (1884) verträgt Bacillus anthracis bis 13 Atmosphären Druck. Über Keimung von Penicillium, und deren weitgehende Unabhängigkeit vom O-Druck: LESAGE, Ann. sc. nat. (8), Tome I, p. 309 (1895). Die wichtigen Untersuchungen von TH. PORODKO [Jahrb. wiss. Bot., Bd. XLI, p. 1 (1904)] konnte ich nicht mehr verarbeiten.

Auch auf das relative Verhältnis der Sauerstoffaufnahme und CO_2 -Abgabe hat die Erhöhung der Sauerstoffpartialdruck keinen namhaften, allgemein konstatierten Einfluß. DÉHÉRAIN und MOISSAN ¹⁾ fanden bei Tabakblättern in reinem Sauerstoffgas die CO_2 -Bildung teils vermehrt, teils normal; die Nadeln von Pinus Pinaster zeigten verminderte CO_2 -Produktion unter den gleichen Bedingungen. BOEHM ²⁾, sowie RISCHAWI ³⁾ gaben keine auffälligen Unterschiede zwischen dem Gaswechsel in reinem Sauerstoff und dem Gaswechsel in gewöhnlicher Luft an. GODLEWSKI ⁴⁾ und BORODIN ⁵⁾ sahen bei den ersten Keimungsstadien von Pisum, sowie bei jungen Amelanchiersprossen intensivere Atmung in reinem Sauerstoff. Diese Angaben werden durch die von JOHANNSEN festgestellte Tatsache verständlicher, daß in der Tat bei verschiedenen Keimpflanzen im Anfange der Wirkung eine Vermehrung der Sauerstoffaufnahme und Kohlensäureabgabe eintritt, sodann aber ein allmähliches Absinken des Gaswechsels bis zum Tode. Einschlägige Mitteilungen gaben auch noch DÉHÉRAIN und MAQUENNE ⁶⁾, LUKJANOW ⁷⁾, in neuester Zeit GERBER ⁸⁾; dem letztgenannten Autor zufolge kann die Relation $\text{CO}_2 : \text{O}_2$ durch Vermehrung der Sauerstofftension bei Früchten stark herabgesetzt werden.

II. Temperatureinflüsse. Daß der Sauerstoffkonsum und die CO_2 -Abgabe bei höheren Temperaturen höhere Werte zeigen, als bei niederen Temperaturen, war schon SAUSSURE und dessen Vorgängern wohlbekannt. Die genauere Feststellung dieses Abhängigkeitsverhältnisses fällt aber erst in die neuere Zeit, und man kann nicht sagen, daß alles auf diesem Gebiete spruchreif geworden ist.

Jedenfalls beginnt aber die Sauerstoffatmung schon bei sehr niederen Temperaturen in meßbarem Grade. KREUSLER ⁹⁾ beobachtete bei Sprossen von Rubus, Ricinus, Phaseolus, Prunus Laurocerasus noch unterhalb -2°C Kohlensäureproduktion, und wahrscheinlich endet die Sauerstoffatmung bei solchen Objekten erst mit dem Gefrieren. Über Atmungstätigkeit um Temperaturen um Null herum berichten auch CLAUSEN, ARKENASY, MAYER, RISCHAWI, PEDERSEN und DETMER ¹⁰⁾ von verschiedenen Untersuchungsobjekten. DETMER stellte fest, daß folgende CO_2 -Mengen in Milligramm im Dunklen stündlich produziert werden bei

	-2°	0°	$+5^\circ \text{C}$
Lupinus luteus, Keimling	5,78	7,27	13,86 mg
Triticum, Keimling	7,96	10,14	18,78 „

Tropische Pflanzen, die bisher noch nicht hinsichtlich der unteren Temperaturgrenze ihrer Atmung geprüft wurden, dürften möglicherweise eine höher gelegene Atmungsgrenze besitzen.

AD. MAYER versuchte zuerst eine Kurve der Abhängigkeit der Atmungsintensität von der Temperatur zu konstruieren. Seitdem ist vielfach festgestellt worden, daß die Atmungsgröße mit zunehmender

1) DÉHÉRAIN u. MOISSAN, Ann. sc. nat. (5), Tome XIX, p. 333 (1874). — 2) J. BOEHM, l. c., 1873. — 3) RISCHAWI, Landw. Versuchst., Bd. XIX, p. 321 (1876). — 4) GODLEWSKI, Jahrb. wiss. Bot., Bd. XIII (1882), p. 31. — 5) BORODIN, Bot. Ztg., 1881, p. 127; Sitz.-Ber. Naturforsch.-Ges. Petersburg, 19. April 1879. — 6) DÉHÉRAIN u. MAQUENNE, Ann. agron., Tome XII (1886). — 7) S. LUKJANOW, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. VIII, p. 315 (1884). — 8) GERBER, Compt. rend. soc. biol., Tome LV, p. 267 (1903). — 9) U. KREUSLER, Landw. Jahrb., Bd. XVII, p. 161 (1888). — 10) H. CLAUSEN, Landw. Jahrb., Bd. XIX, p. 894 (1890); ARKENASY, zit. von A. MAYER, Landw. Versuchst., Bd. XVIII, p. 277 (1875); MAYER, ibid., Bd. XIX, p. 340 (1876); RISCHAWI, ibid., p. 321; R. PEDERSEN, Résumé compt. rend. Laborat. Carlsberg, 1878, p. 26; W. DETMER, Ber. bot. Ges., Bd. X, p. 537 (1892).

Temperatur bis zur letalen Temperatur stetig ansteigt. Die Versuche von WOLKOFF und MAYER¹⁾ zeigten überdies, daß bei einer Rückkehr von einer höheren zu einer niederen Temperatur (von Effekten plötzlicher Temperaturschwankungen abgesehen) sich die bestimmte Atmungsintensität ebenfalls wieder einzustellen pflegt. WOLKOFF und MAYER meinten, zwischen 0° und +35° C eine Proportionalität zwischen Atmungsgröße und Temperatur annehmen zu dürfen. In der Tat stimmen A. MAYER, RISCHAWI, ferner BORODIN²⁾ darin überein, daß das Ansteigen der Atmungskurve ziemlich geradlinig erfolgt. Doch hat DEHÉRAIN³⁾ für die Atmung von Laubblättern eine sehr steile, gegen die Abscissenachse konvexe Kurve gefunden, und auch die von PEDERSEN für die Gerstenkeimung ermittelte Kurve zeigte eine Konvexität gegen die Abscissenachse. Es ist demnach nicht anzunehmen, daß die Proportionalität in allen Fällen vorhanden ist. Auch die Frage, ob ein „Optimum“ für die Temperatur in ihrer Wirkung auf die Atmung besteht, ist nicht leicht endgültig zu entscheiden. Diejenigen Forscher, welche ein solches angeben, wie DETMER, CLAUSEN, ZIEGENBEIN⁴⁾, betrachten als „Temperaturoptimum“ der Atmung Temperaturen von 40° und darüber, also jedenfalls bereits der oberen Grenze der Lebensfunktionen sehr nahe gerückte Temperaturen. Da viele Pflanzen schon bei solchen Temperaturen auffällige Störungen zeigen, so mag es als zweifelhaft gelten, ob man allgemein von Atmungstemperaturoptimum sprechen darf. Jedenfalls ist die Atmung einer derjenigen wenigen vitalen Prozesse, welche ähnlich wie chemische Reaktionen ansehnliche Temperaturintervalle hindurch ansteigend verharren. Es wäre noch eine dankbare Aufgabe, zu untersuchen, ob die Sauerstoffatmung ebenso wie Enzymwirkungen durch Superposition anderer Vorgänge, welche den entgegengesetzten Effekt wie die Temperatur äußern, ihren schließlichen Abfall erleidet; gerade bei der Sauerstoffatmung würden sich hierbei günstige Vorbedingungen zur Untersuchung ergeben.

Schließlich ist es zu wenig bekannt, inwiefern Reizwirkungen auf die Atmung durch Temperaturschwankungen entfaltet werden können. ZALENSKI⁵⁾ zeigte, daß kurz dauerndes Erwärmen von keimenden Lupinensamen und Gladioluszwiebeln die Atmungsenergie beträchtlich steigert. Die Angelegenheit harrt noch weiterer Untersuchung.

Die Relation $\text{CO}_2 : \text{O}_2$ kann sich natürlich mit steigender Temperatur in verschiedener, kaum vorherzusehender Weise ändern, oder auch konstant bleiben. AUBERT⁶⁾ fand, daß bei Succulenten das Verhältnis $\frac{\text{CO}_2}{\text{O}_2}$ sich mit zunehmender Temperatur immer mehr dem Werte 1 nähert, weil immer weniger Apfelsäure gebildet wird. Auch für die Hefe ergaben die Versuche von GRÉHAUT und QUINQUAUD⁷⁾, wie schon erwähnt wurde, eine Veränderlichkeit des Quotienten mit der Temperatur. Hingegen fanden BONNIER und MANGIN⁸⁾ für andere verschiedene Pilze keine Abänderung in der Relation $\text{CO}_2 : \text{O}_2$ bei steigender Tempe-

1) A. v. WOLKOFF u. A. MAYER, Landw. Jahrb., Bd. III, p. 481 (1874). — 2) BORODIN, Sur la respiration. Congrès bot. internat. Florence, 1874. — 3) DEHÉRAIN, Compt. rend., Tome LXXVIII, p. 112. — 4) DETMER, Ber. bot. Ges., Bd. VIII, p. 226 (1890); CLAUSEN, l. c.; DETMER, Ber. bot. Ges., Bd. X, p. 535 (1892); ZIEGENBEIN, Jahrb. wiss. Bot., Bd. XXV, p. 592 (1893). BONNIER u. MANGIN, Ann. sc. nat., Tome XIX, sowie PFEFFER nehmen kein Atmungstemperaturoptimum an. — 5) W. ZALENSKI, Bot. Centr., Bd. XCV, p. 251 (1904). — 6) E. AUBERT, Rev. gén. Bot., Tome IV, No. 41 (1892). — 7) S. Ann. 4, p. 388. — 8) BONNIER u. MANGIN, Compt. rend., Tome XCVI, p. 1075 (1883).

ratur. Bei beblätterten Zweigen konnten dieselben Autoren¹⁾ entgegen anderen Angaben zwischen 0° und 30° ebenfalls keine Änderung in dem Verhältnisse der Volumina $\frac{\text{CO}_2}{\text{O}_2}$ konstatieren. Für Bakterien ist die Ab-

hängigkeit des Atmungsgaswechsels von der Temperatur noch nicht recht bekannt, und es ist ungewiß, ob man aus der Tatsache, daß die meisten Formen nur bei höheren Temperaturen erhebliches Wachstum zeigen, Rückschlüsse auf den Charakter der Atmung bei verschiedenen Temperaturen ziehen darf. Doch gibt es, wie SCHILLINGER²⁾ zeigte, genug Bakterienformen, die auch bei niederen Temperaturen wachsen, wenngleich sie höhere Temperaturen bevorzugen.

Der Betrag, auf den die Atmungsintensität bei höheren Temperaturen steigt, ist 20–40-fach so groß, wie die Atmungsgröße bei niederen Temperaturen. Abgeschnittene Sprosse von *Rubus* und *Prunus Laurocerasus* sah KREUSLER³⁾ noch bei 50° C CO₂ produzieren, ebenso abgetrennte *Ricinus*blätter; auch für *Elodea* gaben SCHÜTZENBERGER und QUINQUAUD⁴⁾ an, daß sie bei 45–50° nach vollständigem Sistieren der Chlorophylltätigkeit noch fortfährt, CO₂ abzugeben und O₂ zu konsumieren.

III. Belichtungseinflüsse. Nähere Überlegung läßt wohl Bedingungen ausdenken, unter denen die Atmung durch Licht gesteigert wird, andere, unter welchen Licht auf die Atmung schwächend wirkt, und wahrscheinliche Kombinationen erfinden, für welche die Belichtung keinen Einfluß auf die Atmung entfalten dürfte. Durch Lichtwirkung werden ja so viele Lebensfunktionen beeinflusst, daß es als unwahrscheinlich bezeichnet werden muß, daß nicht mindestens indirekte Wirkungen durch die Tätigkeiten der Stoffbildung und Nahrungsaufnahme auf die Sauerstoffatmung zustande kommen können. Leider ist dieser nicht leicht zu entwirrende Fragenkomplex noch nicht soweit in den vorhandenen Arbeiten geklärt, als daß man die widersprechenden Angaben der Literatur von einem einheitlichen Gesichtspunkte aus betrachten könnte.

Gewiß ist, daß die Annahme PRINGSHEIMS⁵⁾, wonach allgemein die Intensität der Atmung durch Belichtung gesteigert wird, durch das vorliegende Tatsachenmaterial in keiner Weise gestützt wird. Doch haben schon eine Reihe älterer Angaben: WOLKOFF und MAYER für etiolierte Keimlinge, CAHOURS für Blüten, BORODIN⁶⁾ für beblätterte Sprosse, eine Beeinflussung der Atmung durch Licht (meist in der Richtung einer Steigerung) wahrscheinlich gemacht. Die grundlegenden Untersuchungen von BONNIER und MANGIN⁷⁾ lehrten nun zuerst, daß die Resultate nicht immer gleich ausfallen, und daß sich für Pilze die Atmung durch Beleuchtung hemmen läßt. In der Folge fand auch ELFVING⁸⁾, wenigstens

1) BONNIER u. MANGIN, *Compt. rend.*, Tome XCVIII, p. 1064 (1884). Andere Angaben bei MOISSAN, *Ann. sc. nat.* (6), Tome VII (1879). — 2) SCHILLINGER, *Hygien. Rundsch.*, 1898, p. 568. — 3) KREUSLER, *Sitz.-Ber. niederrhein. Ges.*, 1890, p. 54. — 4) SCHÜTZENBERGER u. QUINQUAUD, *Compt. rend.*, Tome LXXVII, p. 372 (1873). — 5) PRINGSHEIM, *Monatsber. kgl. Akad. Berlin*, Nov. 1879; *Jahrb. wiss. Bot.*, Bd. XII, p. 288 (1881). — 6) BORODIN, *Just bot. Jahresber.*, 1876, Bd. II, p. 920. Ferner PAUCHON, *Compt. rend.*, Tome XCI, p. 692, 864 (1880); DRUDE, *Biologie v. Monotropa*, 1873, p. 57. — 7) BONNIER u. MANGIN, *Compt. rend.*, Tome XCVI, p. 1075 (1883); Tome XCIX, p. 160 (1884); Tome CII, p. 123 (1886); *Ann. sc. nat.*, Tome XVII, p. 210; Tome XVIII, p. 293; Tome XIX, p. 217; *Bull. soc. bot.*, 1883, p. 235; 1884, p. 306; 1885 (175). — 8) ELFVING, *Studien üb. d. Einwirk. d. Lichtes auf die Pilze*, 1890, p. 33.

bei einer Briaraea, Hemmungseffekte durch Belichtung auf, die er als sekundären Einfluß auf die Atmung deutet; ebenso gab PURIEWITSCH¹⁾ an, daß die Atmungsintensität bei Pilzen durch Beleuchtung herabgesetzt werden konnte. Im Gegensatz hierzu finden wir bei SHORAWSKY²⁾ Befunde, welche einen stimulierenden Einfluß des Lichtes auf die Atmung der Pilze anzeigen, und KOLKWITZ³⁾, der die Frage unter großer methodischer Vervollkommenung untersuchte, und dessen Arbeit einen entschiedenen Fortschritt bedeutet, sah ebenfalls bei verschiedenen niederen Pilzen einen 10–20 Minuten währenden Einfluß elektrischen Bogenlichtes die Atmungsintensität erhöhen. MAXIMOW⁴⁾ hat aber mit Recht hervorgehoben, daß der in KOLKWITZ' Versuchen sich bald bemerkbar machende Nahrungsmangel (die Pilze wurden in wenig Nährlösung ohne Sorge für Ersatz kultiviert) die Resultate mehrdeutig machen mußte. Aber auch in der Arbeit MAXIMOWs ist der Einfluß der Ernährung, welcher sich bei den Versuchen in verschiedener Weise bemerkbar machen muß, noch nicht so weit klargestellt, als daß man bestimmte Ansichten über die Wechselwirkung zwischen Belichtung und Atmungstätigkeit derzeit schon äußern könnte. MAXIMOW gibt an, daß in gut genährten jungen Kulturen keine merkliche Wirkung des Lichtes auf die Atmung erfolgt, wohl aber in alten schwächer genährten Kulturen eine Stimulierung der Atmung durch grelles Licht stattfindet. Doch könnte im ersteren Fall eine Kompensationswirkung im Spiele sein. DETMER und AEREOB⁵⁾ sind der Ansicht, daß auch bei höheren Pflanzen eine Lichtwirkung auf die Atmungsintensität nicht zu konstatieren sei. Doch fordern sowohl die Befunde von BONNIER und MANGIN über Herabsetzung der Atmung durch Belichtung bei grünen Pflanzen, als auch die hiermit anscheinend nicht übereinstimmende Feststellung von A. MAYER bezüglich der geringeren Atmungstätigkeit bei Schattenpflanzen zur Vorsicht auf; die Sache ist noch lange nicht in dem Stadium, in welchem die vorhandenen Untersuchungen hinreichen würden, um sich eine begründete Meinung vom Sachverhalte zu bilden.

IV. Einfluß von traumatischen Reizen. Daß bei verwundeten Pflanzenteilen eine ansehnliche Steigerung des Sauerstoffkonsums, sowie der Kohlensäureproduktion zu beobachten ist, ist eine Tatsache, welche zuerst BOEHM⁶⁾ an zerschnittenen Kartoffeln feststellte. Die Reaktion wächst etwa 36 Stunden an und klingt sodann ziemlich rasch aus. Preßt man die Schnittflächen oder Teilstücke wieder aneinander an, so tritt das Respirationsmaximum erst am 6.–7. Tage ein. Daß diese Atmungssteigerung nach Verletzungen eine ganz generelle Erscheinung ist, haben später die Untersuchungen von STICH⁷⁾ ergeben. Nach STICHS Zahlen ist die Ausscheidung von CO₂ 2 Stunden nach der Verletzung mitunter 3½mal so groß wie vor der Verletzung; die Reaktion fällt aber bei den einzelnen Objekten verschieden stark aus. STICH fand bei einer Reihe von Objekten nachstehende Werte in mg CO₂.

1) PURIEWITSCH, Bot. Centr., Bd. XLVII, p. 130 (1891). — 2) SHORAWSKY, zit. bei MAXIMOW, Ann. 4. — 3) KOLKWITZ, Jahrb. wiss. Bot., Bd. XXXIII, p. 128 (1899). — 4) N. A. MAXIMOW, Centr. Bakter. (II), Bd. IX, p. 193 (1902). — 5) DETMER, Jenaische Gesellsch. Med.-Naturwiss., 1881; Ber. bot. Ges., Bd. XI, p. 139 (1893); F. AEREOB, Wollnys Forsch., Bd. XVI, p. 450 (1893). — 6) J. BOEHM, Bot. Ztg., 1887, p. 671; Bot. Centr., Bd. L, p. 200 (1892). — 7) C. STICH, Flora 1891, p. 15.

	Zea-Keiml.	Brassica Napus- Keimlinge	Helianthus- Keimlinge	Faba-Keiml.	Phaseolus- Keimlinge	Ilex- Blätter	Datura- Früchte	Plantula- Wurzel	Aconit- Rhizom	Polygona- tum-Rhizom	Kartoffel	Kartoffel
Unverletzt	15,5	25,8	21,2	17,1	18,3	5,3	16,0	16,3	14,2	18,9	3,5	6,0
Verletzt	17,0	30,6	22,6	24,9	24,2	9,3	20,0	18,4	23,2	20,3	15,9	15,8

Die Dauer des Anstieges der Atmung war verschieden lang; der Respirationsquotient wurde nach Verletzungen bedeutend kleiner gefunden als normal, wie sich aus folgenden Werten für $\text{CO}_2 : \text{O}_2$ ergibt.

	I	Kartoffel II	III	Tulpen- zwiebel
Unverletzt	0,79	0,77	0,71	0,92
Verletzt	0,53	0,19	0,39	0,70

Die Sache wurde späterhin nochmals durch PFEFFER und RICHARDS¹⁾ aufgenommen, denen es außerdem gelang, die erhöhte Wärmeproduktion nach Verletzungen nachzuweisen. Es sei auch an die von KOLKWITZ festgestellte Steigerung der Atmung an grob geschroteten Gerstenkörnern erinnert, ferner auf Angaben von ZALESKI²⁾ und hinsichtlich Aspergillus auf die Untersuchungen von KOSINSKI³⁾ hingewiesen. DOROFÉJEW⁴⁾ untersuchte die Wirkung dieser Verletzungen auf die Atmung bei Blättern, woselbst die Intensitätssteigerung besonders bei nicht reichlichem Kohlenhydratgehalte ausgeprägt sein soll. Sofort nach der Verletzung ist bei Knollen eine bedeutende Steigerung des Respirationsquotienten zu beobachten, welche aber, wie RICHARDS und MAXIMOW⁵⁾ gezeigt haben, dadurch zu erklären ist, daß mit der Vergrößerung der freien Oberfläche eine bedeutende Menge der in den Geweben der Knollen angesammelten Kohlensäure zur Abscheidung kommt.

V. Einfluß des Wassergehaltes. Für normal vegetierende Pflanzen ist das Maximum der Atmung im Zustande ungestörter Turgeszenz vorhanden. Erfahrungen über den Einfluß des Wassergehaltes auf die Atmung von Blättern und anderer Organe sind in den wiederholt zitierten Untersuchungen von BONNIER und MANGIN mitgeteilt. Lufttrockene Organe, wenn sie überhaupt den lufttrockenen Zustand ohne Schaden überdauern, atmen nur sehr wenig, wie die Erfahrungen an ruhenden Samen, Moosen und Flechten beweisen. Literatur hierzu findet sich in § 3 angeführt. Wie sehr Befeuchtung bei ruhenden Samen die Atmung steigert, geht aus den ebenfalls schon zitierten Angaben von KOLKWITZ hervor, welcher fand, daß lufttrockene Gerste pro Kilogramm bei 10 bis 11 Proz. Feuchtigkeitsgehalt in 24 Stunden nur 0,33 bis 1,50 mg CO_2 produzierte, während von 15—16 Proz. Feuchtigkeitsgehalt an die Atmung so rasch anstieg, daß sie bei 33 Proz. Wassergehalt schon 2000 mg CO_2 lieferte.

VI. Einfluß von Narkose. Daß Ätherdämpfe und Chloroformdämpfe die Atmung steigern, entdeckte zuerst ELFVING⁶⁾, und auch dessen Schüler LAURÉN⁷⁾ berichtete über diese Erscheinung. Wie die

1) H. M. RICHARDS, *Annals of Bot.*, Vol. X, p. 531 (1896); Vol. XI, p. 29 (1897); PFEFFER, *Ber. math.-phys. Kl. kgl. sächs. Ges. Wiss.* Leipzig, 27. Juli 1896. — 2) W. ZALESKI, *Ber. bot. Ges.*, Bd. XIX, p. 331 (1901). — 3) J. KOSINSKI, *Jahrb. wiss. Bot.*, Bd. XXXVII, p. 156 (1901). — 4) N. DOROFÉJEW, *Ber. bot. Ges.*, Bd. XX, p. 396 (1902). — 5) N. A. MAXIMOW, *ibid.*, Bd. XXI, p. 252 (1903). — 6) F. ELFVING, *Öfversigt af Finska Vet. Soc.*, 1886. Bd. XXVIII. — 7) LAURÉN, *Bot. Centr.*, Bd. XLIX, p. 141 (1892).

späteren Beobachtungen von JOHANNSEN¹⁾, MORKOWINE¹⁾, GERBER²⁾ zeigen, ist dies an den verschiedensten Objekten festzustellen. Nur schwache Ätherdosen vermehren jedoch die Atmungsintensität, höhere Gaben setzen die Atmungsgröße herab. Vielleicht trägt zu reichliche Dosierung die Schuld daran, daß BONNIER und MANGIN die stimulierende Wirkung des Äthers auf die Atmung nicht beobachteten. Auch darf man die Narkose nicht zu lange fortsetzen. ZALENSKI³⁾ fand, daß 40 ccm Äther bei tagelanger Einwirkung auf die Versuchsobjekte die Atmungsenergie erheblich herabsetzen, während dieselbe Äthermenge nach nur sechsständiger Einwirkung beträchtliche Atmungssteigerung hervorruft. Der Verlauf eines der mit Gladioluszwiebeln angestellten Versuche ZALENSKIS war folgender:

6 Zwiebeln, 214 g schwer, produzierten bei 15° C in 2 Stunden 12,2 mg CO₂. Sie wurden 24 Stunden lang in eine Glocke von 7½ Liter Inhalt mit 10 ccm Äther gebracht. Am 1. Tage war die 2-stündliche CO₂-Produktion bei 15° 57,4 ccm, nach weiteren 3 Tagen 40,2 ccm, nach weiteren 7 Tagen 12 ccm CO₂.

VII. Ozon, welches in der Atmosphäre in minimaler Menge stets vorkommt (250 Liter Luft enthalten nach PLESS und PIERRE 0,02 mg Ozon), übt in großer Verdünnung ebenfalls eine Stimulationswirkung auf die Atmung aus, während höhere Konzentrationen schädlich sind⁴⁾. Dies ist auch aus den Versuchen von TOLOMEI⁵⁾ an Bakterien und Hefe zu ersehen. Über die schädliche Wirkung größerer Ozonmengen auf Bakterien sind nähere Daten aus Untersuchungen von SONNTAG, OHLMÜLLER, sowie RANSOM und FOULERTON⁶⁾ zu ersehen.

VIII. Sonstige chemische Reizwirkungen werden auf die Atmung durch verschiedene Substanzen ebenso entfaltet wie auf das Wachstum. Einschlägige Studien veröffentlichten JACOBI⁷⁾ für Elodea und Myriophyllum, deren Atmung durch Chloride (KCl, NaCl), durch Kalisalpeter, Chinin, Antipyrin, Schilddrüse und Jod gesteigert wurde. Jod war auch in geringerem Maße auf die Atmung 3—4tägiger Erbsenkeimlinge wirksam, ein Objekt, welches ebenso eine ganz schwache vorübergehende Stimulierung durch 0,67 Proz. Oxalsäure erfuhr. Weitere Beobachtungen stammen von MORKOWINE⁸⁾, welchem Autor zufolge Morphin und Solaninchlorhydrat in kleiner Dosis die Atmung steigert, ebenso viele Alkaloide. MORKOWINE⁹⁾ gab auch an, daß die intramolekulare Atmung von Rübenwurzeln gleichfalls durch die erwähnten Reizmittel eine Alteration erfährt. Man hat sodann, was methodisch wichtig ist, und durch NABOKICH¹⁰⁾ experimentell festgestellt wurde, bei Atmungsversuchen an sterilisiertem Samenmaterial zu beachten, daß Brom oder Sublimat und andere Antiseptika eine vorübergehende Erhöhung der Atmungstätigkeit hervorrufen. Für Hefe finden sich hinsichtlich der Atmungsreizstoffe schon

1) W. JOHANNSEN, Bot. Centr., Bd. LXVIII, p. 337 (1896); N. MORKOWINE, Rev. gén. Bot., Tome XI, p. 289 (1899). — 2) C. GERBER, Compt. rend. soc. biol., 1902, p. 1497. — 3) S. Ann. 5, p. 398. — 4) Lit.: S. STEIN, Sitz-Ber. Niederrhein. Ges., 4. Jan. 1875. — 5) G. TOLOMEI, Atti R. Accad. Lincei Rend., 1893, Vol. II, p. 354. — 6) SONNTAG, Zeitschr. Hyg., Bd. VIII, p. 95 (1890); OHLMÜLLER, Arbeit. kais. Gesundheitsamt, Bd. VIII, p. 228 (1892); A. RANSOM u. A. FOULERTON, Centr. Bakt. (I), Bd. XXIX, p. 900 (1901). — 7) JACOBI, Flora, Bd. LXXXVI, p. 289 (1899). — 8) MORKOWINE, Rev. gén. Bot., Tome XI, p. 341 (1899); Bd. XIII, p. 109 (1901); Einwirkung von Alkaloiden auf Oxydationsprozesse: E. FEDER, Arch. Pharm., Bd. CCXLII, p. 680 (1904). — 9) MORKOWINE, Ber. bot. Ges., Bd. XXI, p. 72 (1903). — 10) NABOKICH, Ber. bot. Ges., Bd. XXI, p. 279 (1903).

Angaben bei SCHÜTZENBERGER¹⁾; daß Aspergillus durch kleine Dosen von ZnSO_4 , FeCl_3 , MnCl_3 , Cocain- und Strychninnitrat eine Stimulierung der Atmung erfährt, findet sich bei KOSINSKI²⁾ näher dargelegt. Auf mögliche Fehlerquellen bei der Beurteilung der Atmungssteigerung durch Messung der abgegebenen Kohlensäure hat COPELAND³⁾ aufmerksam gemacht, doch tangieren dessen Ausführungen in keinerlei Weise die Beweiskraft der über Atmungsreizmittel bereits vorliegenden Erfahrungen. Daß allgemein sehr verdünnte Alkalien die Oxydationen in den Geweben beschleunigen, während sehr verdünnte Säuren entgegengesetzt wirken [LOEB⁴⁾], halte ich für eine nicht begründete Generalisierung.

IX. Kohlensäure als Atmungsprodukt hemmt in größeren Konzentrationen die Atmung, auch dann, wenn Sauerstoff so reichlich zugegen ist, daß von Sauerstoffmangel nicht die Rede sein kann. Im allgemeinen entfalten bei Phanerogamen 4—15 Proz. CO_2 in der umgebenden Luft bereits schädliche Wirkungen, und schon SAUSSURE sah bei beschatteten Erbsenpflanzen 8 Proz. CO_2 -Gehalt der Luft nachteilig wirken. Im Sonnenlichte hingegen wird, wie ebenfalls schon SAUSSURE fand, von grünen Pflanzen ein viel höherer CO_2 -Partiärdruck vertragen [nach GODLEWSKI⁵⁾ 10 Proz.], weil das Gas durch den Chlorophyllapparat verarbeitet wird. CLAUDE BERNARD⁶⁾ beobachtete bei $\frac{1}{6}$ CO_2 -Gehalt der Luft Hemmung der Keimung von *Lepidium*. *Lactuca* ist nach LINOSSIER⁷⁾ widerstandsfähiger. Nach DÉHÉRAIN und MAQUENNE⁸⁾ wird der Respirationsquotient bei Laubblättern auch in einer Atmosphäre von 40 Proz. CO_2 nicht geändert.

Anschließend sei auch auf Angaben über Störungen der Protoplasmaströmung durch CO_2 [KÜHNE, LOPRIORE⁹⁾], über Einwirkung der Kohlensäure auf die Keimung von Pilzkonidien (LOPRIORE), über die Wirkung der Kohlensäure auf Bakterien [FRAENKEL, FRANKLAND¹⁰⁾] kurz hingewiesen. Für das Keimen der Pollenkörner und das Wachstum der Pollenschläuche gibt LOPRIORE eine förderliche Wirkung geringer Kohlensäurekonzentrationen (1—10 Proz.) an, was nicht ohne Analogien in der Tierphysiologie steht.

X. Ernährungseinflüsse. Die Abhängigkeit der Atmung von dem Ernährungsgrad wie vom Ernährungsmodus ist eine vielseitige. Hier sollen nur die Ergebnisse hinsichtlich der Abhängigkeit der Atmungsintensität, sowie der Relation des Sauerstoffkonsums zur CO_2 -Produktion ihre Besprechung finden, während zahlreiche andere Ernährungseinflüsse in den folgenden Paragraphen ihre Darstellung erfahren. KOSINSKI²⁾ hat gezeigt, wie stark Aspergillus niger bei Eintritt des Hungerzustandes mit einem Sinken der Atmungstätigkeit reagiert. Fügt man dem Pilz seine Nährlösung hinzu, so erhebt sich die Atmung wieder auf die frühere Höhe. Im Hungerzustand atmet der Pilz auf Kosten seiner Körpersubstanzen. Es ist nicht auffallend, daß bei diesem Wechsel der Qualität und Quantität des Atmungsmaterials die Relation $\frac{\text{CO}_2}{\text{O}_2}$ sich

1) SCHÜTZENBERGER, Compt. rend., Tome XCVIII, p. 1061 (1884). Über Formaldehydwirkung: BENEDECENTI u. DE TONI; Atti Reale Istit. Veneto, 1901/02, Vol. LXI (II). — 2) S. Ann. 3, p. 401. — 3) E. B. COPELAND, Bot. Gaz., Vol. XXXV, p. 82 (1903). — 4) J. LOEB, Pflüg. Arch., Bd. LXXIII, p. 422 (1898). — 5) E. GODLEWSKI, Arbeiten bot. Inst. in Würzburg, Bd. I, p. 243 (1873). — 6) CLAUDE BERNARD, Leçon sur les effets des subst. toxiques (1883), p. 200. — 7) LINOSSIER, Compt. rend., Tome CVIII, p. 820. — 8) DÉHÉRAIN u. MAQUENNE, Annal. agron., Tome XII (1886). — 9) LOPRIORE, Jahrb. wiss. Bot., Bd. XXVIII, p. 571 (1895); KÜHNE, Untersuch. über das Protoplasma (1864), p. 106. — 10) C. FRAENKEL, Zeitschr. Hyg., Bd. V, p. 332 (1889); P. F. FRANKLAND, ibid., Bd. VI, p. 13 (1889).

ändert; der Quotient wird nach KOSINSKI kleiner. Aber auch plötzliche Konzentrationsänderungen des Nährsubstrates äußern eine Wirkung auf die Atmung [KOSINSKI, PALLADIN¹⁾]. Bei Konzentrationssteigerung zeigt die Atmung eine Schwächung, bei Konzentrationsverminderung eine Steigerung ihrer Intensität. Von einschlägigem Interesse sind auch die Erfahrungen von KRZEMIENIEWSKI²⁾ über den Einfluß der Zufuhr und des Mangels von Mineralnährsalzen auf die Keimung von Samen. Solange in den ersten Keimungstagen dem Nährgewebe noch die nötigen Mineralsalze im Überfluß zur Verfügung stehen, kann man keinen Einfluß der An- oder Abwesenheit von Mineralsalzen im Substrat auf die Atmung der Keimpflanzen feststellen. Wenn aber das Maximum der großen Atmungsperiode überschritten ist, kann man bei Rhabanuskeimlingen durch Zufuhr von Mineralstoffen sowohl Steigerung des Sauerstoffkonsums als Steigerung der CO₂-Produktion auslösen; das Verhältnis $\frac{\text{CO}_2}{\text{O}_2}$ bleibt ungeändert. Kali und Salpetersäure scheinen hierbei eine Hauptrolle zu spielen.

Die Art der Zusammensetzung der Nahrung spielt eine hervorragende Rolle sowohl hinsichtlich der Atmungsintensität als hinsichtlich des respiratorischen Verhältnisses zwischen Sauerstoffkonsum und Kohlen säureproduktion. Für die Hefe hat schon SCHÜTZENBERGER³⁾ konstatiert, daß Zufügung von Invertzucker, Äthylalkohol, Natriumacetat, Rohrzucker, Milchzucker, Mannit, Glycerin den Sauerstoffkonsum erheblich steigern, allerdings noch ohne die schon besprochenen Reizeinflüsse von Ernährungseinflüssen sondern zu können. MÜLLER-THURGAU⁴⁾ fand sodann bei Knollen nach sehr starker Stickstoffzufuhr eine bedeutend gesteigerte Atmung. Jene strenge Abhängigkeit der Atmungsintensität vom Eiweißgehalte der Organe, wie sie PALLADIN⁵⁾ forderte, dürfte jedoch nicht zu Recht bestehen. Für *Aspergillus niger* fand KOSINSKI, daß die Atmungsintensität am kräftigsten durch Zuckerzufuhr gesteigert wird, weniger durch Weinsäure, noch weniger durch Glycerin.

Nach Versuchen von KUNSTMANN⁶⁾ zu urteilen, dürfte interessanterweise die Chinasäure in ihrem Respirationswerte mindestens mit dem Rohrzucker gleichzustellen sein. Worauf diese Beziehungen zwischen chemischer Natur der Substanz und ihrer Wirkung als Respirationsmaterial beruhen, ist noch dunkel. Die Wege, die zur Aufhellung dieser Angelegenheit führen könnten, sind in einem der folgenden Paragraphen angedeutet.

PURIEWITSCH⁷⁾ war bemüht, die Größe des Quotienten $\frac{\text{CO}_2}{\text{O}_2}$ bei *Aspergillus niger* unter Darreichung verschiedener Respirationsmaterialien zu eruieren, unter gleichzeitigen Abänderungen der Konzentration. In der Tat war bei Dextrose, Saccharose und Mannit mit Ansteigen der Konzentration ein Wachsen des Respirationsquotienten zu konstatieren, welches bei 10 Proz. Zuckergehalt des Substrates sein Maximum erreichte,

1) PALLADIN u. KOWLEFF, Rev. gén. Bot., Tome XIV, p. 497 (1902). — 2) S. KRZEMIENIEWSKY, Bull. Acad. Cracovie, Mars 1902. — 3) S. Ann. 1, p. 403. — 4) MÜLLER-THURGAU, Just bot. Jahresber., 1890, Bd. I, p. 93. — 5) W. PALLADIN, Rev. gén. Bot., Tome VIII, p. 225 (1896); Bot. Centr., Bd. LXVII, p. 79 (1896). — 6) KUNSTMANN, Verhältnis zwischen Pilzernte und verbrauchter Nahrung. Dissert. Leipzig, 1895, p. 40. — 7) K. PURIEWITSCH, Ber. bot. Ges., Bd. XVI, p. 290 (1898); Jahrb. wiss. Bot., Bd. XXXV, Heft 4 (1900).

und in höher konzentrierten Zuckerlösungen wieder abnahm. Bei Verwendung von Weinsäure jedoch war die Konzentrationsänderung ohne Einfluß auf die Größe des Respirationsquotienten. Vielleicht im Zusammenhange mit der Verminderung des Sauerstoffgehaltes gegenüber den einfachen Zuckerarten ist der Respirationsquotient bei den zusammengesetzten Zuckerarten kleiner, als bei Anwendung von Dextrose. Auch die sauerstoffreiche Weinsäure erzeugt einen doppelt so hohen Wert des Quotienten $\frac{\text{CO}_2}{\text{O}_2}$ als die Milchsäure. Bezüglich der organischen Säuren sind auch Angaben von GERBER¹⁾ zu vergleichen. In der Regel kommt, wie PURIEWITSCH darlegt, die Änderung des Wertes $\frac{\text{CO}_2}{\text{O}_2}$ durch

Änderungen der Kohlensäureproduktion zustande, welche von 28 Proz. bis 120 Proz. schwanken konnte, während die Schwankungen der Sauerstoffproduktion 35 Proz. nicht überschritten. Übrigens hatte schon früher DIAKONOW²⁾ darauf aufmerksam gemacht, welche Differenzen der respiratorische Quotient bei Darreichung verschiedener Respirationsmaterialien zeigen kann. DIAKONOWS Darlegungen über die Verschiedenheiten in den bei der Veratmung bestimmter Substanzen gelieferten Quanten CO_2 und HO_2 gegenüber den Werten derselben Stoffe bei Verbrennungsanalysen verlieren durch die seitens PURIEWITSCH ermittelten Zahlen wesentlich an Bedeutung; übrigens kann es möglich sein, daß auch in Fällen, in denen beiderlei Oxydationen ganz gleich vor sich gehen, der Wert für die Verbrennung im Organismus durch sekundäre Prozesse größere oder geringere Abänderungen erfährt.

Für verschiedene Heferassen haben WOSNESSENSKI und ELISSEEFF³⁾ eine Reihe von Daten über die Größe des Atmungskoeffizienten gesammelt. Auch hier ergab sich eine Abhängigkeit des Quotienten vom Nährsubstrate (variiert wurde die Stickstoffquelle), ebenso eine Verschiedenheit durch die Heferasse. Die Quotienten hatten infolge der gleichzeitig vor sich gehenden Alkoholgärung (mit Ausnahme von *Schizosaccharomyces Pombé*) große Werte.

Hinsichtlich des Atmungsgaswechsels erübrigt noch zu bemerken, daß die auf ältere Angaben von KABSCH, BORSCZOW und RISCHAWI fußende Vermutung von SACHS, daß auch Stickoxydul die Atmung unterhalten könne, sich durch die Untersuchungen von COSSA und DETMER⁴⁾, sowie von H. MOELLER⁵⁾ nicht bestätigen ließ.

Möglich ist es, daß sehr kleine Mengen flüchtiger organischer Stoffe im Prozesse der Sauerstoffatmung produziert werden. In der Tat hat KNOCH⁶⁾ konstatiert, daß von den Anhängeln der *Victoria regia*-Blüte bei Beginn der Erwärmung dieser Organe ein fruchtätherähnlich riechender flüchtiger Stoff produziert wird, dessen Natur sich noch nicht näher bestimmen ließ. Die Produktion dieser Substanz scheint von dem Stattfinden der Sauerstoffatmung abzuhängen.

1) C. GERBER, Compt. rend., Tome CXXIV, p. 162 (1897); Compt. rend. l'Assoc. française pour l'avanc. scienc. Congrès de Nantes, 1898. — 2) N. DIAKONOW, Ber. bot. Ges., Bd. V, p. 115 (1887). — 3) E. WOSNESSENSKY u. E. ELISSEEFF, Centr. Bakt. (II), Bd. X, p. 629 (1903). — 4) DETMER, Landw. Jahrb., 1882, p. 213. — 5) H. MOELLER, Ber. bot. Ges., Bd. II, p. 35 (1884). — 6) E. KNOCH, Untersuch. über die Morphol. u. Biol. der Blüte von *Victoria regia*, p. 38 (1897) (Bibl. botan.).

§ 7.

Produktion von Wärme in der Sauerstoffatmung und Erzeugung von Licht.

Wie schon erwähnt, erreichen pflanzliche Atmungsprozesse im allgemeinen keine höhere Intensität als die Atmung poikilothermer Tiere, so daß fortwährend ein rascher Ausgleich zwischen der Innentemperatur der Pflanze und der Temperatur des äußeren Mediums stattfinden kann, und nur nach kalorimetrischen Methoden, wie sie BONNIER¹⁾ und RODEWALD ausgearbeitet haben, die Wärmeproduktion nachweisbar wird. Immerhin gibt es aber Fälle genug, in denen auch bei Pflanzen die Atmungsvorgänge so intensiv werden, daß nicht nur das Thermometer, sondern auch das Temperaturgefühl der Haut die Erwärmung nachweisen kann, ja bei der Wärmeproduktion durch gewisse Bakterien werden überraschend hohe Werte erreicht, welche wenigstens in dem durch die Verhältnisse bestimmten Effekte die Wärmeproduktion der Warmblüter bedeutend übertreffen.

Übrigens müssen nicht alle nachweisbaren Temperaturerhöhungen bei Pflanzen gerade durch Sauerstoffatmung bedingt sein, wie schon die Erwärmung quellender Samen, die partiell durch den Quellungsprozeß, partiell durch Atmung bedingt ist, oder z. B. die Wärmebildung bei Alkoholgärung lehren.

Die Beobachtungen älterer Physiologen, welche sich bemühten, durch Temperaturmessungen im Inneren von Bäumen eine Eigenwärme der Pflanzen nachzuweisen²⁾, haben aus mancherlei Gründen hier keine Bedeutung für uns. Wichtig wurde jedoch die Beobachtung von LAMARCK³⁾, daß sich der in Entwicklung befindliche Kolben von *Arum maculatum* deutlich wärmer anfühlt, als die Umgebung (1777). SENEBIER⁴⁾ bestätigte dies durch Messungen, fand auch, daß die Erwärmung in reinem Sauerstoffgase besonders lebhaft wird. Der Zusammenhang dieser Erscheinung mit der Sauerstoffatmung wurde besonders in den Untersuchungen von SAUSSURE⁵⁾ ausführlich dargetan, denen sich Arbeiten von VROLICK und DE VRIESE⁶⁾ und DUTROCHET⁷⁾ anreihen. Zahlenangaben über die Relation zwischen der entwickelten Wärme und dem Sauerstoffverbrauch lieferte GARREAU⁸⁾. Bei *Ar. maculatum* ist die Erwärmung des Spadix relativ unbedeutend, für *A. italicum* fand G. KRAUS⁹⁾ als höchsten erzielbaren Thermometerstand am Spadix 44,7° C (27,7° über der Lufttemperatur). Bei *Philodendron macrophyllum* wird nach KRAUS¹⁰⁾, welcher an einer Reihe tropischer Aroideen die Wärme-

1) G. BONNIER, Compt. rend., Tome CII, p. 448 (1886). — 2) Z. B. JOHN HUNTER, Phil. Trans., 1775, Tome II, p. 443; 1778, p. 9; CL. BJERKANDER, Crelis Ann., 1792, Bd. II, p. 172; SOLOME, Ann. de chim., Tome XL, p. 113 (1802); G. SCHÜBLER, Pogg. Ann., Bd. X, p. 581 (1827); MEYEN, Physiologie, Bd. II, p. 164; VAN BEEK u. BERGSMÄ, Compt. rend., Tome IX, p. 328 (1839); Tome X, p. 36 (1840). — 3) LAMARCK, Flore française, 1777; TREVIRANUS, Physiologie, Bd. II, p. 689 (1838). — 4) SENEBIER, Physiol. végét., Tome III, p. 314 (1800). — 5) SAUSSURE, Ann. sc. nat., Tome XXI, p. 285 (1822); Ann. chim. phys. (2), Tome XXI, p. 279 (1822). — 6) VROLICK u. DE VRIESE, Compt. rend., Tome XI, p. 771 (1840); Ann. sc. nat., Tome V, p. 140 (1836). — 7) DUTROCHET, Ann. sc. nat., Tome XIII, p. 1 (1840); Compt. rend., Tome VIII, p. 741; Tome IX, p. 613 (1839). — 8) GARREAU, Ann. sc. nat. (3), Tome XVI, p. 250 (1851); GÄRTNER, Flora 1842, Bd. I, Beiblätter 1. — 9) G. KRAUS, Abhandl. Naturf. Ges. Halle, Bd. XVI (1882). Auch ARCANGELI, Nuov. giorn. bot., Vol. XV, p. 72 (1883). — 10) G. KRAUS, Ann. jard. bot. Buitenzorg, Tome XIII, p. 217 (1896).

bildung untersuchte, etwa ein Drittel der im Spadix enthaltenen Stärke- und Zuckermenge im Aufblühen verbraucht.

Die Selbsterwärmung anderer Blüten hat zuerst SAUSSURE näher erforscht, welchem auffiel, daß die männlichen Sexualorgane sich durch besonders starke Wärmeproduktion auszeichnen. CASPARY¹⁾ hat die Wärmebildung an den Blüten der *Victoria regia* zuerst studiert; nach den neueren Beobachtungen von KNOCH²⁾ liegt für die isolierten Anhängsel der Victoriablüte, die stärksten Wärmeproduzenten der Blütenorgane die maximale Erwärmung etwa 12° über der Lufttemperatur, für die Staubblätter und „Schließzapfen“ jedoch nur 6° oberhalb der äußeren Temperatur. Sehr starke Erwärmung zeigt nach KRAUS auch der männliche Kolben von *Ceratozamia longiflora* (38,5° C oder 11,7° über der Lufttemperatur von Buitenzorg), ferner der Blütenkolben von *Bactris speciosa*.

Für keimende Samen stellte zuerst GOEPPERT³⁾ die Wärmeproduktion für die Malzbereitung wissenschaftlich fest und maß die Temperaturerhöhung an einer Anzahl verschiedener anderer keimender Objekte. Über die Wärmebildung an grünen Pflanzenteilen stellte DUTROCHET⁴⁾ mit Hilfe thermoelektrischer Methoden Beobachtungen an. Die Wärmebildung keimender Kartoffelknollen hat DEVAUX⁵⁾ untersucht.

BONNIER⁶⁾ hat genaue kalorimetrische Methoden ermittelt, die es gestatten, den Gang der Wärmeproduktion während des ganzen Keimungsprozesses fortlaufend zu kontrollieren.

Auch für verschiedene Pilze sind einschlägige Beobachtungen vorhanden. ARCANGELI⁷⁾ maß für verschiedene Hymenomyceten und Gasteromyceten die Temperaturerhöhung durch Atmung, EFFRONT⁸⁾ die Temperaturerhöhung bei atmender Hefe. COHN⁹⁾ führte die von ihm beobachtete hohe Erwärmung von keimender Gerste bis 64,5° auf den darin vorhandenen *Aspergillus fumigatus* zurück; doch waren jedenfalls gleichzeitig Bakterien zugegen, so daß die von COHN angegebene kräftige Wärmeerzeugung durch diesen *Aspergillus* noch einer Bestätigung in Reinkulturen bedarf.

Für Bakterien sind gegenwärtig eine ganze Reihe Formen bekannt, welche sich durch hochgradige Wärmeproduktion auszeichnen und bei Temperaturen gedeihen, welche sonst die Vegetation von Organismen ausschließen. LEMCKE¹⁰⁾ führte zuerst die bedeutende, sich bis auf 57° steigende Wärmezunahme frischen Heues auf die Atmungstätigkeit von aeroben Bakterien zurück; er nannte *Bac. subtilis* als Ursache dieser Erscheinung; MIQUEL¹¹⁾ hatte schon früher als „*Bac. thermophilus*“ eine 70° C ohne Schädigung vertragende Form beschrieben. Seit COHN¹²⁾ werden allgemein als „thermogene Bakterien“ alle jene Formen zusammengefaßt, welche die nicht selten zu beobachtenden auffallend hohen Temperaturen in Baumwollabfällen, Heu, Dünger erzeugen sollen. COHN betonte, daß diese Wärmebildung mit der Atmung jener aeroben Bakterien-

1) CASPARY, Flora 1856, p. 219. — 2) S. Ann. 6, p. 405. — 3) GOEPPERT, Wärmeentwicklung in der lebenden Pflanze, 1832. — 4) S. Ann. 7, p. 406. — 5) H. DEVAUX, Bull. soc. bot., Tome XXXVII, p. 168 (1890). — 6) BONNIER, Wollny's Forsch., Bd. IV, p. 82 (1881); Compt. rend., Tome CII, p. 448 (1886); Ann. sc. nat. (7), Tome XVIII (1892). — 7) ARCANGELI, Nuov. giorn. botan., Vol. XXI, p. 405 (1889). — 8) EFFRONT, Just bot. Jahresber., 1898, Bd. I, p. 165. — 9) F. COHN, Jahresber. Schlesisch. Ges., 1890, Breslau 1891. — 10) LEMCKE, Schriften naturf. Vereins Königsberg, Bd. XXXIII, p. 122 (1892). — 11) MIQUEL, Chem. Centr., 1889, Bd. I, p. 595. — 12) F. COHN, Naturwiss. Wochenschr. Bd. IX, p. 331 (1894).

formen zusammenhänge. Doch steht noch immer der strikte Nachweis aus, inwieweit sicher Temperatursteigerung durch mikrobiische Lebentätigkeiten bei dergleichen Vorgängen eine Rolle spielt¹⁾. In der Folge wurden nun Bakterien, welche abnorm hohe Temperaturen bevorzugen, häufig aufgefunden, und L. RABINOWITSCH²⁾ beschrieb 1895 eine Reihe „thermophiler Bakterien“, die unter 55–56° C. nicht wachsen; KEDZIOR³⁾ gab eine thermophile Cladothrixform an, DUPONT⁴⁾ beschrieb zwei thermophile Bacillen aus Dünger; RUSSELL und HASTINGS⁵⁾ fanden in Milch einen Micrococcus, welcher erst bei 76° C. abstirbt. Es ist jedoch noch festzustellen inwieweit alle diese „thermophilen“ Bakterien auch „thermogen“ sind, und ob nicht manche thermophilen Formen mit thermogenen bloß in Genossenschaft leben, ohne selbst bei der Entstehung der erwähnten hohen Temperaturen beteiligt zu sein.

Der Prozeß, welcher an dem Respirationsmaterial in Aroideenkolben und anderen Wärme erzeugenden Organen sich abspielt, geht jedenfalls unter sehr energischer Sauerstoffübertragung vor sich. Die Resultate von KRAUS sprechen entschieden dafür, daß im Atmungsprozesse des wachsenden Kolbens organische Säuren entstehen. Es haben daher die Versuche von HAHN⁶⁾, welche zeigten, daß im Preßsaft von Arumkolben ein zuckerzerstörendes Enzym vorkommt, welches Kohlensäure abspaltet und Säure bildet, weitgehendes Interesse. Wenn die Beobachtung HAHNS richtig ist, daß diese Enzymwirkung auch bei Ausschluß von Sauerstoff vor sich geht, so haben wir es allerdings nur mit einem Teilvorgange in der erwähnten Zuckerspaltung zu tun.

Auch die Lichtentwicklung von Pilzen und Bakterien⁷⁾, welche wahrscheinlich in denselben Komplex physiologischer Erscheinungen gehört, wie das Leuchten verschiedener Tiere (wo aber besondere Organe dem Zwecke des Leuchtens dienen), ist mit der Sauerstoffatmung in Zusammenhang zu bringen. Schon BOYLE sah, daß faules Holz im evakuierten Luftpumpenrezipienten zu leuchten aufhört. Später erkannten auch TYCHSEN, SPALLANZANI, sowie CARRADORI⁸⁾ den unleugbaren Einfluß des Sauerstoffes auf diesen Leuchtprozeß, doch fand HEINRICH⁹⁾, daß relativ sehr wenig Sauerstoff zum Leuchten des Holzes genügt. Von pflanzlichen Objekten waren es zunächst die „Rhizomorphen“, oder Mycelstränge von *Armillaria mellea*, die das Interesse der Forscher [BISCHOF, GERHARD¹⁰⁾] fesselten. In neuerer Zeit lernte man als phosphoreszierende Pilze den *Agaricus olearius* [FABRE¹¹⁾], *Ag. fascicularis* [SMITH¹²⁾], einen *Polyporus*, eine *Auricularia* und das Stroma von *Xylaria*

1) Kritisches z. B. bei F. W. BOEKHOUT u. J. OTT DE VRIES, Centr. Bakt. (II), Bd. XII, p. 675 (1904). — 2) L. RABINOWITSCH, Zeitschr. Hyg., Bd. XX, p. 154 (1895). — 3) KEDZIOR, Arch. Hyg., Bd. XXVII, p. 328 (1896). Auch TSILINSKY, Beihefte bot. Centr., Bd. VIII, p. 373 (1898). — 4) DUPONT, Compt. rend., Tome CXXXIV, p. 1449 (1902). — 5) RUSSELL u. HASTINGS, Centr. Bakt. (II), Bd. VIII, p. 339 (1902). Ferner G. CATERINA, ibid., Bd. XII, p. 353 (1904); V. OPRESCU, Arch. Hyg., Bd. XXXIX, p. 164 (1898); G. MICHAELIS, ibid., Bd. XXXVI, p. 285 (1900). — 6) M. HAHN, Ber. chem. Ges., Bd. XXXIII, p. 3555 (1900). — 7) Hierzu die Zusammenstellung bei H. MOLISCH, Leuchtende Pflanzen, Jena 1904. — 8) TYCHSEN, Crelles Ann., 1797, Bd. I, p. 17; L. SPALLANZANI, Gilberts Ann., Bd. I, p. 33 (1799); J. CARRADORI, ibid., p. 205. — 9) HEINRICH, Schweigg. Journ., Bd. XIII, p. 266 (1815); Bd. XXX, p. 218 (1820). — 10) G. BISCHOF, Schweigg. Journ., Bd. XXXIX, p. 259 (1823); GERHARD, ibid., Bd. XLIII, p. 206 (1825). — 11) FABRE, Ann. sc. nat., 1855, Tome IV; PFEFFER, Physiolog., 1. Aufl., Bd. II, p. 419. — 12) W. G. SMITH, Just bot. Jahresber., 1877, p. 88.

polymorpha [CRIÉ¹⁾] kennen. Die spektroskopische Untersuchung des von diesen Pilzen ausgesendeten Lichtes nahm LUDWIG²⁾ vor. FABRE gibt an, daß *Ag. olearius*-Hüte im leuchtenden Zustande viel mehr Kohlensäure produzieren, als im nicht leuchtenden Zustande. In neuerer Zeit haben den *Agaricus olearius* besonders MARTELLI³⁾ und ARCANGELI⁴⁾ untersucht, in deren Arbeiten sich nähere Angaben über das Leuchten verschiedener Teile des Fruchtkörpers, sowie über Temperatureinflüsse, das Erlöschen des Leuchtvermögens in Alkoholdampf etc. finden. Erwähnt seien noch die Mitteilungen von LAGERHEIM⁵⁾ über *Polyporus noctilucens* aus Angola, von ATKINSON⁶⁾ über *Agaricus* (*Clitocybe*) *illudens* Schw., von INOKO⁷⁾ über *Pleurotus noctilucens* aus Japan, einem Parasiten von *Fagus Sieboldii*, über eine Reihe australischer *Agaricineen* von MAC ALPINE⁸⁾.

Daß Milchsäfte von brasilianischen Apocynen oder Asclepiadeen phosphoreszieren, wie MORNEY und MARTIUS⁹⁾ angaben, ist eine zweifelhafte Sache.

Nach EHRENBERG¹⁰⁾ sollen auch Diatomaceen der Gattungen *Chaetoceras* und *Discoplea* zu den leuchtenden Organismen des Meeres gehören.

Die „sehr kleine ungefärbte *Oscillaria*“ des Atlantischen Ozeans, deren Leuchten MEYEN¹¹⁾ erwähnt, wird wohl eine Leuchtbakterie gewesen sein. Die lichtentwickelnden Bakterien, von denen man bereits 15—20 Formen kennt, sind für die Physiologie von besonderem Interesse. Während das von solchen Mikroben verursachte Leuchten des Fleisches und Leuchten von toten Seetieren eine altbekannte Sache ist¹²⁾, konnte erst 1875 PFLÜGER¹³⁾ nachweisen, daß ein Zugehöriger der Spaltpilze, ein *Micrococcus*, das Leuchten toter Seefische verursacht. BANCEL und HUSSON¹⁴⁾ fanden dann auch Bakterien im phosphoreszierenden Hummerfleisch, und durch LUDWIG, B. FISCHER und FORSTER¹⁵⁾ wurden noch mehrere Formen von Leuchtbakterien entdeckt. BEIJERINCK¹⁶⁾, dessen Untersuchungen für die Kenntnis der Leuchtbakterien von besonderer Wichtigkeit waren, gründete eine neue Gattung, *Photobacterium*, von der er bereits 6 Arten unterscheiden konnte. Die Leuchtbakterien verlieren auf den gebräuchlichen Nährsubstraten leicht ihr Leuchtvermögen, doch läßt sich das Leuchten nach GIARD¹⁷⁾ dadurch regenerieren, daß man das Material auf tote Seefische überimpft. Verschiedene

1) L. CRIÉ, Compt. rend., Tome XCIII, p. 853 (1881). Auch FR. KUTSCHER, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXIII, p. 109 (1897). — 2) F. LUDWIG, Zeitschr. wissensch. Mikr., Bd. I, p. 181 (1884). Auch Hedwigia, Bd. XXIV, p. 250 (1885) (*Ag. cirrhatus*). Ferner MOLISCH, l. c. (1904), p. 131. — 3) U. MARTELLI, Nuov. Giorn. botan. ital., Vol. XXI, p. 114 (1889). — 4) ARCANGELI, R. Accad. Linc. Memor. ser. 4a, Vol. VI, p. 197 (1889). Auch Just bot. Jahresber., 1889, Bd. I, p. 318 ff. — 5) G. v. LAGERHEIM, Just bot. Jahresber., 1889, Bd. I, p. 320. — 6) ATKINSON, Bot. Gazz., Bd. XIV, p. 19 (1889). — 7) INOKO, Just bot. Jahresber., 1890, Bd. I, p. 175. — 8) MAC ALPINE, Naturwiss. Rundschau, 1901, p. 574. — 9) Vgl. MEYEN, Physiologie, Bd. II, p. 203. — 10) EHRENBERG, zit. bei PFEFFER, l. c., p. 419. — 11) MEYEN, l. c., p. 202. — 12) Historische Daten bei MOLISCH, Bot. Ztg., 1903, Bd. I, p. 1. — 13) PFLÜGER, Pflüg. Arch., Bd. X, p. 275 (1875); Bd. XI, p. 212. — 14) C. BANCEL u. HUSSON, Compt. rend., Tome LXXXVIII, p. 191 (1879). — 15) LUDWIG, Hedwigia, 1884, Heft 3; B. FISCHER, Zeitschr. Hyg., Bd. II, p. 54 (1887); J. FORSTER, Centr. Bakt., Bd. II, p. 337 (1887); FISCHER, ibid., Bd. III, p. 105 (1888). Sodann: FOÀ u. CHIAPPELLA, Centr. Bakt. (It), Bd. XI, p. 705 (1903); G. NADSON, Bull. jard. bot. Pétersbourg, Tome III, p. 110 (1903); F. G. GORHAM, Centr. Bakt. (It), Bd. XIII, p. 227 (1904). — 16) BEIJERINCK, Mededeel. Akad. Amsterdam, 1890; Chem. Centr., 1891, Bd. II, p. 255. — 17) GIARD, Compt. rend. soc. biol., 1890, No. 14.

tropische Leuchtbakterienformen beschrieben O. KATZ¹⁾ und ELJKMAN²⁾. Der gewöhnlichste Leuchtmikrobe in Seewasser und auf Fleisch in Schlachthäusern, *Micrococcus phosphoreus*, scheint nach den Mitteilungen von MOLISCH³⁾ auch auf dem Festlande verbreiteter zu sein, als bisher angenommen wurde, und läßt sich durch Kochsalzzusatz zum Substrate zu viel besserem Gedeihen bringen.

Die Bedingungen für Leben und Leuchten dieser merkwürdigen Organismen sind von zahlreichen Forschern experimentell studiert worden. BEIJERINCK wies nach, daß manche Leuchtbakterien getrennte C- und N-Quellen verlangen (Zucker + Pepton), andere aber auf Pepton allein wachsen. Das Temperaturminimum liegt bei manchen verbreiteten Formen nach FORSTER⁴⁾ recht tief; TARCHANOFF⁵⁾ ermittelte als häufigste Optimaltemperatur für das Leuchten 7–8°. Die Lichtabgabe hängt mit dem Atmungsprozesse wohl zusammen, ist jedoch, wie der Verlust der Leuchtkraft unter verschiedenen Ernährungsbedingungen zeigt, keinesfalls eine lebenswichtige Funktion. Von Interesse ist der Nachweis von MAC KENNEY⁶⁾, daß Äthernarkose die Leuchtkraft vernichtet, die Entwicklung der Bakterien aber nicht aufhebt. Auch hängt nach den Feststellungen von MAC KENNEY die Leuchtkraft von der Darreichung von Na- und Mg-Ionen ab. Den Rückschlüssen dieses Forschers auf die physiologische Rolle dieser Stoffe gegenüber erscheint allerdings Reserve geboten. MACFADYEN⁷⁾ fand, daß die Temperatur der flüssigen Luft dem Leuchtvermögen der Bakterien nichts anhat; doch erlischt das Leuchtvermögen sofort, wenn die gefrorenen Bakterien bei –190° zerrieben werden. Es ist noch wenig Hoffnung vorhanden, daß es gelingen könnte, die leuchtende Substanz aus den Bakterien zu isolieren. Den Angaben von DUBOIS⁸⁾ gegenüber möchte ich mich noch sehr zurückhaltend äußern; auch ist die Annahme einer „Luciferase“, d. h. eines enzymatischen Sauerstoffüberträgers, welcher bei der Phosphoreszenz beteiligt ist, nicht hinreichend durch Tatsachen gestützt. Übrigens hat schon MACAIRE⁹⁾ die Leuchtmaterie von *Lampyris* als einen Eiweißstoff angesprochen.

BEIJERINCK verdanken wir die interessanten methodischen Anwendungen der Photobakterien als Reagens auf Sauerstoffgegenwart, als Reagens auf Dichtigkeit von Bakterienfiltern etc., denen sich noch zahlreiche andere Anwendungen dieser charakteristischen, leicht nachweisbaren Mikroben anschließen lassen.

Worauf die Phosphoreszenz der erwähnten Pflanzen beruht, ist gänzlich unbekannt. Vielleicht sind nicht näher bekannte, leicht oxydable Substanzen Träger der Lichterscheinung. Ohne irgend eine physiologische Nutzenwendung machen zu wollen, sei an die Beobachtungen von RADZISZEWSKI¹⁰⁾ erinnert, wonach beim Durchleiten von Sauerstoff-

1) O. KATZ, Centr. Bakt., Bd. IX, p. 157 (1891). — 2) ELJKMAN Centr. Bakt., Bd. XII, p. 656 (1892). — 3) H. MOLISCH, Bot. Ztg., 1903. Bd. I, p. 1; Centr. Bakt. (II), Bd. IX, p. 725 (1902); Sitz.-Ber. Wien. Akad., Bd. CXII (I), März 1902. — 4) J. FORSTER, Centr. Bakt., Bd. XII, p. 431 (1892). — 5) J. TARCHANOFF, Compt. rend., Tome CXXXIII, p. 246 (1901). — 6) R. E. B. MAC KENNEY, Proceed. Biol. Soc. Washington, Vol. XV, p. 213 (1902). — 7) BARNARD u. MACFADYEN, Ann. of Bot., Vol. XVI, p. 588 (1902); MACFADYEN, Proc. Roy. Soc., Vol. LXXXI, p. 76 (1902). — 8) R. DUBOIS, Compt. rend., Tome CXI, p. 263 (1890); Tome CXXIII, p. 653 (1896); Compt. rend. soc. biol., Tome LIII, p. 702 (1901). — 9) J. MACAIRE, Ann. chim. phys. (2), Tome XVII, p. 251 (1821). 10) BR. RADZISZEWSKI, Lieb. Ann., Bd. CCIII, p. 330 (1880); Ber. chem. Ges., Bd. X, p. 321 (1877).

gas durch alkalische Aldehydlösungen viele Aldehyde, z. B. Traubenzucker, Formaldehyd, leuchten. Die Beobachtung, von ARCANGELI¹⁾, daß *Pleurotus olearius* nach nicht zu lang wählender Asphyxie (Aufenthalt in reinem Wasserstoff oder CO₂) beim Rückbringen in atmosphärische Luft stärker aufleuchtet, könnte in der Tat zu gunsten der Annahme sprechen, daß hier die bei Oxydation leuchtende Substanz sich im sauerstofffreien Medium anhäufen konnte. Doch ist der Versuch nicht eindeutig genug.

§ 8.

Die Materialien der vitalen Oxydation. Einleitung. Anorganische Materialien.

Schon zu Beginn des 19. Jahrhunderts war erkannt worden, daß das hauptsächlichste Material für die physiologischen Verbrennungsprozesse in der Sauerstoffatmung die Fette und Kohlenhydrate bilden. Dafür sprach einmal die oft eklatante biologische Erfahrung, daß es gerade jene Stoffe sind, die bei lebhaftem tierischen und pflanzlichen Leben rasch aufgezehrt, und auch mit Vorliebe als Reservestoffe vor Beginn lebhafter Lebenstätigkeit aufgestapelt werden; es war aber auch eine bereits durch LAVOISIER und SAUSSURE beachtete Tatsache, daß in der pflanzlichen Respiration auffallend oft Kohlensäure in derselben Menge produziert wird, in welcher Sauerstoff konsumiert wird, wie es der Verbrennung von Zucker entspricht. SAUSSURE fand später auch den Mehrverbrauch von Sauerstoff bei Fettsäuren auf. Allerdings kann die Gleichheit der aufgenommenen und abgeschiedenen Gasquantas auch als Resultante zweier oder mehrerer Prozesse gedeutet werden, und muß auch in gewissen Fällen so gedeutet werden. Doch ist in der großen Allgemeinheit der Fälle bei Erfüllung der Gleichung $\frac{\text{CO}_2}{\text{O}_2} = 1$ tatsächlich Kohlenhydratverbrennung anzunehmen.

Es wäre aber eine nur den Verhältnissen der höher stehenden Organismen angepaßte Vorstellung, wenn man annehmen wollte, daß bloß Fett, Zucker und diesen nahestehende Kohlenstoffverbindungen als Atmungsmaterial dienen könnten. Mikrobiologische Erfahrungen haben hier unsere Betrachtungsweise in dankenswerter Weise verallgemeinert und heute sind wir davon unterrichtet, daß auch Verbrennung unterschiedlicher anorganischer Materialien als Substrat der Sauerstoffatmung vorkommt und Betriebsenergie liefern kann.

Als Atmungsprodukte der höheren Tiere und Pflanzen sehen wir Kohlensäure und Wasser auftreten, und dürfen hier mit Berechtigung annehmen, daß der größte Teil der veratmeten Kohlenstoffverbindungen fast nach vollem Wärmewert ausgenützt wird und in die höchstoxydierten Endprodukte zerfällt. Dies ist aber nur ein sehr verbreiteter Fall. Die Verbrennung ist oft recht unvollständig. Ein Beispiel zeigt uns die Essiggärung und eine ganze Reihe anderer bakterieller Prozesse. Auch Zucker und verwandte Stoffe erleiden unvollständige Oxydationen; so veratmet ein Bakterium Dextrose zu d-Glukonsäure, ein anderes oxydiert Sorbit zu Sorbose und nicht weiter. Im übrigen dürfen wir wohl allgemein auch die Fettsäuren der Oxalsäurereihe und deren Monoxy-

1) ARCANGELI, Boll. soc. bot. Ital., 1895, p. 58.

und Dioxysterivate, welche so häufig in Pflanzen gebildet werden, als Produkte unvollständiger Zuckeroxydation ansehen. Doch können diese Säuren natürlich auch auf verschiedenen anderen Wegen entstehen. Wie denn Schimmelpilze auf zuckerfreiem Monamino-säuren enthaltendem Substrate, nach EMMERLING¹⁾ reichlich Oxalsäure bilden. Bei Überfülle von Zucker sind die einzelnen unvollständigen Oxydationen immerhin eine sehr ergiebige Energiequelle im Haushalte des Organismus und erfüllen zahlreiche wichtige biochemische Funktionen.

Aber nicht nur ternäre Verbindungen, sondern auch stickstoffhaltige Körpersubstanzen dürfen wir als Substrat der Atmung ansehen. So ist die physiologische Oxydation des Tyrosins zu Homogentisinsäure ein Prozeß, welcher unter Sauerstoffaufnahme und Kohlensäureabspaltung verläuft. Das Tyrosin liefert uns gleichzeitig ein Beispiel, wie zyklische Kohlenstoffverbindungen eine gewisse Rolle im Atmungsstoffwechsel spielen. Doch ist die Bedeutung aller dieser Substanzen als Atmungs-material eine relativ kleine.

Anorganische Oxydationsmaterialien. Die ersten Studien auf diesem Gebiete betrafen die Oxydation von Schwefelwasserstoff durch jene Bakterien aus Schwefelquellen und Sumpfwasser, welche man seit WINOGRADSKYS grundlegenden Arbeiten als physiologische Gruppe der Schwefelbakterien zusammenzufassen pflegt.

In den Zellen der Beggiatoarten hatte CRAMER²⁾ schon 1870 die Einlagerungen von Schwefelkörnern beobachtet und bald darauf war FERD. COHN³⁾ in der Lage, für eine ganze Reihe von Mikrobenformen der Schwefelquellenflora diesen Befund zu bestätigen. Seine biologischen Erklärungsversuche waren allerdings nicht zutreffend, wie 1887 WINOGRADSKY⁴⁾ überzeugend nachwies. Dieser Forscher machte zunächst auf die Beobachtung HOPPE-SEYLER⁵⁾ aufmerksam, daß die Beggiatoen bei vollem Luftabschlusse sterben; es sind also aerobe Bakterien. Es ließ sich weiter dartun, daß die H₂S-Bildung und Sulfat-reduktion in den Schwefelquellen nicht das Werk der Beggiatoen sein kann, sondern durch andere Bakterien bedingt ist. In geeigneter Weise kultiviert, vermögen die Beggiatoen aber in schwach schwefelwasserstoffhaltigem Wasser Schwefelkörnern in ihren Zellen zu bilden: sie oxydieren den H₂S mit Hilfe des Luftsauerstoffes hierbei zu Schwefel. Die Beggiatoen finden in ihren H₂S-haltigen Medien natürlich nicht viel freien Sauerstoff, und sind als wenig sauerstoffbedürftige Organismen zu betrachten. Die Gegenwart freien Schwefelwasserstoffes in geringer Menge (stärkere Konzentrationen sind schädlich) muß nach WINOGRADSKYS Versuchen als eine unentbehrliche Lebensbedingung dieser merkwürdigen Bakterien angesehen werden. Die Schwefelkörnern im Innern der Beggiatozellen sind als Vorratsstoffe zu betrachten; der Schwefel wird intrazellulär zu Schwefelsäure weiter verbrannt. Von organischen Stoffen brauchen die Beggiatoen als Nährmaterial nur sehr wenig; Kohlensäure ist als Stoffwechselprodukt bei ihnen noch nicht nachgewiesen; es ist

1) O. EMMERLING, Centr. f. Bakt. (II), Bd. X, p. 273 (1903). — 2) CRAMER, Chem.-phys. Beschreib. d. Thermen von Baden (Schweiz), 1870. — 3) F. COHN, Beiträge z. Biol. d. Pfl., Bd. I, p. 141 (1875). Zum Bau der Beggiatozellen auch HINZE, Ber. bot. Ges., Bd. XIX, p. 369 (1901). Über Thiophysa volutans: HINZE, ibid., Bd. XXI, p. 309 (1903). — 4) S. WINOGRADSKY, Bot. Ztg., 1887, p. 489; Beiträge z. Morphologie u. Physiologie d. Bakterien, Heft 1, Leipzig 1888; Annales de l'Inst. Pasteur, Tome III, p. 49 (1889); OMELIANSKI in Lafars Handbuch der techn. Mykolog., Bd. III, p. 224 (1904). — 5) HOPPE-SEYLER, Zeitschr. physiol. Chemie, Bd. X (1886).

vielmehr Schwefelsäure ihr hauptsächlichstes „Atmungsprodukt“. Während H_2S -Darbietung für die Beggiatoaarten nach WINOGRADSKY eine unentbehrliche Lebensbedingung bildet, sollen Chromatiumarten nach NADSON¹⁾ auch ohne H_2S leben können, wären demnach fakultative Schwefelbildner. Es würde am zweckmäßigsten sein, diese Stoffwechselvorgänge unter den Begriff der Atmung zu subsumieren, obschon das Merkmal der CO_2 -Produktion fehlt. Sie reißen sich in ihrer biologischen Bedeutung vollständig den physiologischen Verbrennungsprozessen an organischem Material an. Allerdings ist die Ernährung der Beggiatoen mit organischen Stoffen noch zu wenig erforscht, und es ist auch unbekannt, welcher Teil des Gesamtsauerstoffbedarfes bei diesen Bakterien bei der Schwefelwasserstoffoxydation und H_2SO_4 -Bildung verbraucht wird. Die von OLIVIER²⁾ hinsichtlich des Schicksals der Schwefelkörnchen in den Beggiatoazellen geäußerte Meinung darf wohl durch die Experimentaluntersuchungen WINOGRADSKYS als widerlegt betrachtet werden. YEGOUNOW³⁾ hat uns mit Spirillen bekannt gemacht, welche in ungeheuren Mengen die H_2S -reichen Tiefenregionen des schwarzen Meeres bewohnen, und die sich in ihren Stoffwechselvorgängen anscheinend eng an die Verhältnisse der Beggiatoen anschließen.

Gelöster Schwefelwasserstoff besitzt eine Wärmetönung von +9,4 großen Kalorien; gelöste Schwefelsäure eine solche von +71,8 Kal. Demnach kann bei der Oxydation von H_2S zu H_2SO_4 eine Wärmemenge von 62,4 Kal. pro Grammmolekül den Bakterien verfügbar werden.

NATHANSOHN⁴⁾ fand im Golfe von Neapel andere Bakterien, deren Stoffwechsel zum Schwefel in Beziehung steht, und die im Gegensatz zu den Beggiatoen, mit denen sie vergesellschaftet vorzukommen scheinen, keine Schwefelkörnchen in ihren Zellen führen. Sie wuchsen auf Agarnährboden, der mit Seewasser und 0,1—1 Proz. Natriumthiosulfat hergestellt war, ohne weiteren Zusatz organischer Nährstoffe. NATHANSOHN nimmt an, daß diese (übrigens noch nicht näher morphologisch charakterisierten) Bakterien die Thioschwefelsäure SO_2 zu Tetrathion-

$$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{SO}_3 \\ \text{H}_2\text{SO}_3 \end{array} \begin{array}{c} \nearrow \text{OH} \\ \searrow \text{OH} \end{array} \text{S}_2 \text{ oxydieren, und daß dieser Oxydationsprozeß bei jenen} \\ \text{säure} \quad \text{H}_2\text{SO}_3 \nearrow \text{S}_2 \text{ oxydieren, und daß dieser Oxydationsprozeß bei jenen}$$

Mikroben die Verbrennung organischer Materialien vertrete. Übrigens sind diese Schwefelbakterien nach den Angaben ihres Entdeckers auch imstande, die Kohlensäure ihres Mediums und der atmosphärischen Luft zu assimilieren. Doch halte ich noch nicht alle Fragen auf diesem Gebiete für abgeschlossen. Bezüglich der Schwefelverbindungen, welche den NATHANSOHNschen Bakterien in der Natur zur Verfügung stehen, ist noch nicht genügendes Material mitgeteilt. Möglich ist es, daß die bei Einwirkung von Sauerstoff auf Sulfide auch in der Natur gewiß entstehenden kleinen Mengen von Thioschwefelsäure hierbei eine Rolle spielen, doch ist noch zu zeigen, ob ausreichende Mengen Thioschwefelsäure den Bakterien zur Verfügung stehen. Es ist übrigens auch fest-

1) G. NADSON, Bull. jard. bot. Pétersbourg, Tome III, p. 99 (1903). — 2) L. OLIVIER, Compt. rend., Tome CVI, p. 1806 (1888). — 3) M. YEGOUNOW, Arch. sc. biol. Pétersbourg, Tome III, p. 351 (1895); Chem. Centr., 1900, Bd. I, p. 778; L. SILBERBERG u. M. WEINBERG, Kochs Jahresber. Gärungsorg., Bd. XII (1901), p. 104; W. P. ANIKIN, Chem. Centr., 1900, Bd. I, p. 784. Ferner MIYOSHI, Journ. Coll. Scienc. Tokyo, Vol. X (1897), p. 143. — 4) A. NATHANSOHN, Mitteil. zool. Stat. Neapel, Bd. XV, Heft 4 (1902).

zustellen, ob Thiosulfat im Stoffwechsel der Beggiatoen ein intermediäres Produkt darstellt.

Mit einem zweiten interessanten Falle, in welchem durch Mikroben anorganisches Material mit Hilfe des Luftsauerstoffes verbrannt wird, hat uns WINOGRADSKY¹⁾ durch seine Studien über Eisenbakterien bekannt gemacht. Die *Leptothrix ochracea* (zweifelsohne auch viele andere Eisenhydroxyd in ihren Gallertscheiden speichernden Fadenbakterien) oxydiert das Ferrokarbonat der Eisenquellen zu Ferrisalz, welches unter Bildung von Eisenhydroxyd zerfällt. Unentbehrlich ist für diese Mikroben der Zutritt freien Sauerstoffes sowie die Darbietung von kohlensaurem Eisenoxydul. So wie die Schwefelbakterien, so verbrauchen die Eisenbakterien ebenfalls nur äußerst wenig kohlenstoffhaltiges Nährmaterial. Die physiologische Bearbeitung der Eisenbakterien kann aber durchaus noch nicht als abgeschlossen gelten. Die späteren Mitteilungen über solche Mikroben, wie jene von MIYOSHI, GASPERINI, O. ADLER²⁾ haben auf die morphologische Kennzeichnung der verschiedenen Formen solcher Bakterien das Hauptgewicht gelegt.

WINOGRADSKY hat darauf aufmerksam gemacht, daß wahrscheinlich die natürlichen Raseneisensteinlager in ihrer Entstehung mit Eisenbakterien und ihrer Tätigkeit zusammenhängen. Die Einwände, welche MOLISCH³⁾ gegen diese Hypothese gemacht hat, halte ich nicht für stichhaltig, da man auf den Mangel an nachweisbaren Bakterien in solchen Raseneisensteinen kaum eine sichere Negation der Vermutung WINOGRADSKYS begründen kann.

Einige Widersprüche in den Angaben von MOLISCH über Eisenbakterien gegenüber den Resultaten von WINOGRADSKY sind übrigens noch aufzuklären. MOLISCH wies nach, daß auch Manganhydroxyd sich in der Gallerte von *Leptothrix ochracea* einlagern läßt; ebensolche Angaben finden sich bei ADLER. WINOGRADSKY berichtet über gleiche Versuche nicht. Da MOLISCH fand, daß für seine „Eisenbakterien“ die Gegenwart von Eisenoxydulkarbonat nicht unbedingt zum Leben nötig war, so entsteht die Frage, ob beide Autoren mit demselben Material gearbeitet haben; die Entscheidung würde von den bisher noch nicht gelungenen Reinkulturen der „Eisenbakterien“ abhängen.

Der Wärmewert für Eisenhydrooxydul (fest) beträgt 69 Kal.; für Eisenhydroxyd 193 Kal., woraus sich Anhaltspunkte für die Quantität der bei Oxydation von Oxydulsalz zur Verfügung stehenden Energie ergeben.

WINOGRADSKYS Nitritbildner (*Nitrosomonas*, *Nitrosococcus*) und Nitratbildner (*Nitrobacter*) wären endlich die letzten Organismenformen, welche anorganisches Material veratmen. Wir haben diese Mikroben bereits an anderer Stelle einer eingehenden Betrachtung gewürdigt (p. 117), und wollen nur bemerken, daß sie ihrer Betriebsenergiegewinnung nach sich den hier besprochenen Vorkommissen ebenfalls anreihen lassen. Sie sind der Oxydation von Ammoniak resp. salpetriger Säure streng angepaßt, vermögen nach OMELIANSKI⁴⁾ weder schweflige noch phosphorige Säure zu oxydieren, und können die Gegenwart organischer Verbindungen nur schlecht vertragen.

1) WINOGRADSKY, Bot. Ztg., 1888, p. 261. — 2) MIYOSHI, Journ. Coll. Scienc. Tokyo, Vol. X, p. 139 (1897); G. GASPERINI, Annali d'Igiene sperim., Vol. IX, p. 1 (1899); O. ADLER, Centr. f. Bakt. (II), Bd. XI, p. 215 (1903); B. SCHÖRLER, ibid., Bd. XII, p. 681 (1904); W. RULLMANN, Lafars Handbuch der techn. Mykolog., Bd. III, p. 193 (1904). — 3) H. MOLISCH, Die Pflanze u. d. Eisen, Jena 1892, p. 60 ff. — 4) OMELIANSKI, Centr. Bakt. (II), Bd. IX, p. 63 (1902).

§ 9.

Kohlenstoffverbindungen als Substrat der Sauerstoffatmung.**Zucker und Kohlenhydrate: Oxydationen ohne Spaltung des Zuckermoleküls.**

Zucker und Kohlenhydrate sind als physiologisches Verbrennungsmaterial auf das beste geeignet. Sie enthalten H und O im Verhältnisse des Wassers, sind reich an Hydroxylgruppen, wie an Kohlenstoff, und erfordern eine relativ geringe Sauerstoffzufuhr bei ihrer Oxydation. Ihr hoher Kohlenstoffgehalt bedingt einen hohen Wärmewert.

Nachstehend sind die Wärmewerte bei der vollständigen Oxydation der wichtigsten Zucker und Kohlenhydrate in Kalorien pro 1 g Substanz, sowie pro 1 Mol Substanz zusammengestellt:

Zuckerart	Kalor. pro 1 g	Kalor. pro 1 Mol
Arabinose	3722,0	558,3
Xylose	3746,0	561,9
Fucose	4340,9	711,9
Rhamnose	3909,2	711,5
Sorbose	3714,5	668,6
Galaktose	3721,5	669,9
Dextrose	3742,6	673,7
Fruktose	3755,0	675,9
Glukoheptose	3732,8	783,9
Trehalose	3947,0	1349,9
Maltose	3549,3	1350,7
Saccharose	3955,2	1352,7
Raffinose	3928	1979,7
Melitriose	3399,1	2019,1
Dextran	4112,3	666,2
Stärke	4164,0	675,6
Dextrin	4180,4	667,2
Cellulose	4185,4	678,0
Inulin	4070,0	659,3

1 Molekül =
C₆H₁₀O₅ ange-
nommen

Unser Interesse beanspruchen nun zunächst jene Oxydationen der Zuckerarten und Zuckeralkohole, welche unter Intaktheiten des Zuckermoleküls verlaufen, daher einen relativ kleinen Teil der durch Zucker-oxydation verfügbar werdenden Energie ergeben. Man kennt von diesen interessanten biochemischen Prozessen bislang nur solche, welche von Bakterien herrühren.

Der erste einschlägige Fall, den man kennen lernte, war die 1880 von BOUTROUX ¹⁾ beobachtete Verarbeitung von Traubenzucker zu Glukonsäure: die einfachste am Zuckermolekül ausführbare Oxydation. Anfangs schrieb BOUTROUX diese Wirkung dem *Mycoderma aceti* zu, gab aber später einen „*Micrococcus oblongus*“, den er von Früchten isolierte, als Erreger dieser „Glukonsäuregärung“ an. In Reinkultur ist dieser Mikrobe aber anscheinend noch nicht bekannt; vielleicht ist er den Essigbakterien nahestehend. Die entstehende Glukonsäure war von d-Glukonsäure ver-

1) L. BOUTROUX, Compt. rend., Tome XCI, p. 236 (1880); Just bot. Jahresber., 1882, Bd. I, p. 178.

schieden, und wurde als Zymoglukonsäure bezeichnet. Später gab BOUTROUX¹⁾ auch an, daß derselbe Mikrobe sowohl Zucker als auch die Glukonsäure in eine Oxyglukonsäure überführen könne: doch dürfte es sich wohl um eine differente Bakterienspecies hierbei handeln.

BROWN²⁾ stellte sodann fest, daß *Bact. aceti* eine Reihe analoger Oxydationen auszuführen vermag. Es oxydiert Mannit zu Fruktose, aber auch Glykol zu Glykolsäure. Glycerin verbrennt es zu Kohlensäure und Wasser. Erythrit und Dulcit aber greift es nicht an, ebenso nicht Sorbit, wie SEIFERT³⁾ angibt, welcher ebenfalls die Oxydation von Mannit zu Lävulose durch *Bacterium aceti* beobachtete. Besonders interessant war das Studium dieser Oxydationen bei dem nahestehenden *Bact. xylinum*. Auch dieses oxydiert, wie VINCENT und DELACHANAL⁴⁾ fanden, auf peptonhaltiger Mannitlösung kultiviert den Mannit zu d-Fruktose. Mit *Bact. xylinum* ist auch das „Sorbosebakterium“, mit dem BERTRAND⁵⁾ arbeitete, identisch. Der letztgenannte Forscher beobachtete eine Reihe bemerkenswerter Oxydationen durch diesen Mikroben; derselbe führt Glycerin in Dioxyceton über: Glycerinaldehyd wird hierbei nicht gebildet; aus Erythrit wird Erythrose formiert; Xylose wird langsam in Xylonsäure oxydiert, die größtenteils in Laktanform vorgefunden wurde. Ebenso werden oxydiert Arabit und Arabinose, Perseit, Volemit, Dextrose, Galaktose, und auch Sorbit zu Sorbose. Auf Glykol, Xylit und Dulcit wirkte das *Bact. xylinum* nicht ein. Die Angabe von MATROT⁶⁾, daß auch *Mycoderma vini* Sorbit zu Sorbose oxydiert, trifft nach BERTRAND nicht zu; es verbrennt ihn vollständig zu Kohlensäure und Wasser. HENNEBERG⁷⁾ fand auch bei *Bact. oxydans* die erwähnte Oxydation von Mannit (in 1-proz. Lösung); Dulcit wird hier nicht oxydiert. PÉRÉ⁸⁾ teilte sodann bezüglich fernerstehender Bakterienformen ähnliche Oxydationsprozesse mit. *Tyrothrix tenuis* und *Bacillus mesentericus vulgatus* sollen auf Mannitnährboden d-Mannose bilden; auf Glycerin entsteht vielleicht Glyzerose. *Bac. subtilis* bildet nach PÉRÉ aus Mannit wahrscheinlich d-Fruktose. Wenn auch manche der hier aufgezählten Bakterienformen kräftig Äthylalkohol zu Essigsäure oxydieren und zu den „Essigbakterien“ zu zählen sind, wie *Bact. xylinum* und *aceti*, so muß die Wirkung auf Hexosen nicht mit der Wirkung auf Äthylalkohol parallel gehen. Wenigstens gab SAZERAC⁹⁾ an, daß eine von ihm isolierte Mikrobenart wohl Sorbit kräftig oxydiert, Äthylalkohol jedoch nur schwierig angreift. Vielleicht ist daher die Oxydase der Essigbakterien von dem hypothetischen Oxydationsenzym der Sorbosebildner verschieden.

Über die relative Wichtigkeit dieser gleichfalls den „Atmungsvorgängen“ wohl beizunordnenden Oxydationen gegenüber der vollstän-

1) BOUTROUX, Compt. rend., Tome CII, p. 924 (1886); Ann. Inst. Pasteur, Tome II, p. 308 (1887); Compt. rend., Tome CXXVII, p. 1224 (1898); Tome CXI, p. 185 (1890). — 2) A. BROWN, Journ. chem. soc., 1887, Vol. I, p. 638. — 3) W. SEIFERT, Centr. Bakt. (II), Bd. III, p. 337 (1897). — 4) C. VINCENT u. DELACHANAL, Compt. rend., Tome CXXV, p. 716 (1897). — 5) G. BERTRAND, Compt. rend., Tome CXXVI, p. 653, 762, 842, 984 (1898); Tome CXXVII, p. 124, 728; Tome CXXII, p. 900 (1896); Bull. soc. chim. (3), Tome XIX, p. 302, 347 (1898); Ann. Inst. Pasteur, Tome XII, p. 385 (1898); Compt. rend., Tome CXXX, p. 1330 (1900); Ann. chim. phys. (8), Tome III, p. 181 (1904). — 6) A. MATROT, Compt. rend., Tome CXXV, p. 874 (1897). — 7) W. HENNEBERG, Centr. Bakt. (II), Bd. IV, p. 20 (1898). — 8) A. PÉRÉ, Ann. Inst. Pasteur, Tome X, p. 417 (1896). — 9) R. SAZERAC, Compt. rend., Tome CXXXIX, p. 90 (1904). Über die in Rede stehenden Erscheinungen vgl. auch das Sammelreferat von O. EMMERLING, Biochem. Centr., Bd. II, No. 12 (1904).

digen Zuckerverbrennung, die den in Rede stehenden Mikroben wohl sicher ausführbar ist, fehlen noch genaue Feststellungen. Unmöglich ist es nicht, daß vollständige und unvollständige Oxydationen unter bestimmten Bedingungen einander vertreten.

Eine wichtige Zwischenstufe zwischen den nun zu besprechenden Spaltungen des Zuckers in Oxydationsvorgängen würde die von PÉRE angegebene Bildung von Glycerose bei Darreichung von Glukose an *Tyrophrix* und *Bac. mesentericus vulgatus* sein. Diese Befunde bedürfen einer bestätigenden Nachuntersuchung.

§ 10.

Produkte unvollständiger Oxydation des Zuckers unter gleichzeitiger Spaltung des Zuckermoleküls. Bildung organischer Säuren.

Die chemische Erfahrung lehrt, daß die Hexosen ohne Zertrümmerung ihres Moleküls bei ihrer Oxydation Glukonsäuren (Hexonsäuren) liefern, weiterhin Zuckersäuren resp. Schleimsäure; daß aber bei der weiteren Oxydation bereits Zerfall eintritt und zunächst vor allem Oxalsäure und Traubensäure, oder Weinsäure, entstehen. Diese Säuren, mit den nahestehenden Säuren (Apfelsäure, Zitronensäure u. a.) finden sich nun ganz allgemein im Pflanzenreiche als Körperbestandteile vor, und es liegt nahe, an einen Ursprung derselben aus Zucker zu denken. Für eine Reihe von Erfahrungen ist denn auch dieser Zusammenhang bestimmt erwiesen oder wenigstens sehr wahrscheinlich gemacht. Doch kommen gewiß noch viele andere Bildungsarten der Pflanzensäuren in Betracht, wie ja besonders die Oxalsäure bei verschiedenartigen Umsetzungen im Organismus entstehen kann, und entstehen muß. Dessenungeachtet lassen es viele Gründe als empfehlenswert erscheinen, ein Gesamtbild von der Rolle der Pflanzensäuren im Leben der Gewächse gerade an dieser Stelle des Buches einzufügen.

§ 11.

Die Oxalsäure.

Vermöge ihrer Eigenschaften mit Kalk und Magnesia gut kristallisierende, schwerlösliche Salze zu bilden, ist die Oxalsäure in Pflanzenzellen sehr leicht nachweisbar; und da sie sehr verbreitet im Stoffwechsel entsteht, so haben diese äußerlichen Momente frühzeitig die Aufmerksamkeit auf jene Säure in physiologischer Hinsicht gelenkt. In Sauerklee, von dem sie ihren Namen erhalten hat, sowie in *Rumex* war sie schon den Chemikern des 17. Jahrhunderts als „Kleesäure“ wohlbekannt. 1776 erhielt sie SCHEELE zuerst künstlich als Produkt der Oxydation von Zucker mit Salpetersäure; BERGMANN, welcher diese Versuche veröffentlichte, nannte die Säure „Zuckersäure“; 1785 zeigte aber SCHEELE die Identität derselben mit Kleesäure. In demselben Jahre wurde die Natur des oxalsäuren Kalkes aus Rhabarberwurzel („Rhabarbererde“) durch SCHEELE¹⁾ aufgeklärt; noch 1774 hatte MODEL diesen Stoff für schwefelsäuren Kalk gehalten, SCHEELE zeigte nun, daß die Rhabarbererde aus „Sauerkleesalz“ und Kalk bestehe. Er lehrte

1) SCHEELE, Crells Ann., 1785, Bd. I, p. 19.

Methoden zur Aufsuchung der Rhabarbererde¹⁾ und ihr weitverbreitetes Vorkommen in Wurzeln und Rinden²⁾. Mikroskopisch hatte schon MALPIGHI³⁾ die Oxalatdrüsen in Laubblättern wahrgenommen und hatte dieselben abgebildet. CANDOLLE nannte die bekannten Kristallbündel der Monokotyledonen „Raphiden“. Daß die in Pflanzen so weit verbreiteten kristallinischen Ablagerungen aber meist aus Calciumoxalat bestehen, haben zuerst C. SCHMIDT, BAYLEY und PAYEN⁴⁾ ausgesprochen. Ältere Angaben finden sich in den Lehrbüchern der Pflanzenphysiologie von TREVIRANUS und von MEYEN zusammengestellt⁵⁾.

Das Vorkommen von Calciumoxalat in Aleuronkörnern entdeckte RADLKOFER⁶⁾; später teilten TSCHIRCH, PFEFFER, KOHL, LÜDTKE⁷⁾ hierüber Befunde mit.

Auch in Zellmembranen findet sich Calciumoxalat kristallinisch eingelagert, so sehr verbreitet z. B. bei Gymnospermen und Nyctaginaceen, worüber die Angaben bei KOHL⁸⁾, HEIMERL und H. K. MÜLLER⁹⁾ einzusehen sind. Die von Zellhaut umhüllten, an Balken aufgehängten Oxalatdrüsen im Innern von Zellen pflegt man als „ROSANOFFSche Drüsen“ oder Kalkoxalattaschen zu bezeichnen¹⁰⁾.

Auch bei Thallophyten ist Vorkommen von Calciumoxalat sehr gewöhnlich in mannigfaltigen Formen, doch immerhin weniger allgemein als bei höheren Pflanzen.

Über Calciumoxalat bei Algen sind die Angaben von KLEIN, WORONIN, LEITGEB, KOHL¹¹⁾ zu vergleichen. Beispiele für Vorkommen sind *Vaucheria*, *Spirogyra*, *Halimeda Tuna*, Einlagerungen in der Zellmembran von *Acetabularia mediterranea*.

Die Literatur über Calciumoxalat bei Pilzen findet sich zusammengetragen bei BARY, KOHL, ZOPF¹²⁾. Bei Pilzen ist oxalsaurer Kalk sehr allgemein zu finden. Auffallende Vorkommnisse bieten die großen, in kugelförmigen Hyphenerweiterungen enthaltenen Oxalatsphärite von *Phallus caninus*; erwähnt sei auch, daß bei vielen Hymenomyceten in die Zellmembranen eingelagertes Calciumoxalat vorkommt, wovon PATOULLARD¹³⁾ zahlreiche Vorkommnisse namhaft gemacht hat. Auf ana-

1) SCHEELE, Crelles Ann., 1785, Bd. II, p. 513. — 2) SCHEELE, Crelles Ann., 1786, Bd. I, p. 439. — 3) M. MALPIGHI, Opera omni. Londini, 1686 (Folio), Anatomie pl. I, p. 36, Tafel 20, Fig. 106 E.; ferner LEEUWENHOEK, Opera, Tom. II, p. 423. — 4) C. SCHMIDT, Entwurf einer allg. Untersuchungsmeth. d. Säfte u. Exkrete d. tier. Org. (1846), p. 64; BAYLEY, Berzelius' Jahresber., Bd. XXVI, p. 417 (1847); PAYEN, Mémoir. pres. par div. savants, Tome IX, p. 90 (1846). — 5) TREVIRANUS, Physiologie (1835), Bd. I, p. 45; MEYEN, Neues Syst. d. Pflanzenphysiologie, Bd. I, p. 212 (1837). — 6) RADLKOFER, zit. bei HOLZNER, Flora 1867, p. 497. — 7) TSCHIRCH, Sitz.-Ber. Ges. naturforsch. Freunde Berlin, 1887, No. 4, p. 52; Bot. Centr., Bd. XXXI, p. 223 (1887); PFEFFER, Jahrb. wiss. Bot., Bd. VIII, p. 429; KOHL, Kalksalze u. Kieselsäure i. d. Pflanzen (1889), p. 61; LÜDTKE, Jahrb. wiss. Bot., Bd. XXI, p. 62 (1890). — 8) KOHL, l. c., p. 71. Auch MOLISCH, Österr. bot. Zeitschr., 1882, p. 382; RADLKOFER, Just bot. Jahresber., 1882, Bd. I, p. 423; HEIMERL, Sitz.-Ber. Wien. Akad., Bd. XCIII (I), p. 231 (1886). — 9) HANS K. MÜLLER, Dissert. Leipzig, 1890; Bot. Centr., Bd. LIII, p. 111 (1893). — 10) Vgl. ROSANOFF, Bot. Ztg., 1867, p. 41; KOHL, l. c., p. 80; J. WITTLIN, Bot. Centr., Bd. LXVII, p. 33 (1896); ferner PENZIG, Bot. Centr., Bd. I, p. 208 (1880). — 11) J. KLEIN, Flora 1877, p. 315; POULSEN, Flora 1877, p. 45; BUSCAGLIONI, Malpighia, Vol. IX, X (1896—97); WORONIN, Bot. Ztg., 1880, p. 427; LEITGEB, Sitz.-Ber. Wien. Akad., Bd. XCVI (I), p. 13 (1888); KOHL, l. c., p. 64 und Bot. Centr., Bd. XLIV, p. 137 (1890). — 12) DE BARY, Vergleich. Morphol. u. Biolog. d. Pilze (1884), p. 11; KOHL, l. c., p. 65; ZOPF, Schenks Handbuch d. Botanik, Bd. IV, p. 398 (1890); J. TOPIN, Bot. Centr., Bd. XCV, p. 160 (1904). — 13) N. PATOULLARD, Rév. mycol., Tome IV, p. 208, 87, 213 (1882); Tome V, p. 167 (1883); Journ. de Micrograph., Tome VIII, p. 38 (1884). Auch PLOWRIGHT, Bull. soc. myc. France, 1898, p. 13.

lytischem Wege wies schon 1804 BOUILLON-LAGRANGE¹⁾ in *Polyporus officinalis* und *igniarius* Oxalsäure nach. Daß im Zellsafte vieler Pilze gelöste oxalsaurer Salze (Kalisalz?) vorkommen, haben HAMLETH und PLOWRIGHT, sowie TRIPIER²⁾ gezeigt.

Die enormen Massen von oxalsaurem Kalk, die manche Flechten enthalten, fielen bereits BRACONNOT³⁾ auf, welcher in *Pertusaria communis* 47 Proz., in *Chlorangium Jusuffii* über 65 Proz. der Trockensubstanz an Calciumoxalat nachwies. GOEBEL⁴⁾ fand in *Lecanora esculenta* 66 Proz. oxelsauren Kalkes, was in neuerer Zeit durch ERRERA⁵⁾ bestätigt wurde. Nach SLATER⁶⁾ führen die Flechten auch lösliche saure Oxalate.

Auffallenderweise scheint in Laub- und Lebermoosen Ablagerung von oxalsaurem Kalk zu fehlen. Auch KOHL⁷⁾ suchte danach vergeblich.

In Farnen ist hingegen oxelsaurer Kalk kein seltenes Vorkommnis; hierüber sind Angaben von MONTEVERDE⁸⁾ (*Marattiaceae*) und besonders von POIRAULT⁹⁾ zu vergleichen.

Einzelne monokotyledone Gruppen werden als selten oxalathaltig angegeben, doch konnte MONTEVERDE¹⁰⁾ auch bei den sonst als oxalatarm bezeichneten Gramineen in sehr zahlreichen Fällen Oxalat nachweisen. KOHL¹¹⁾ nennt unter den nicht Kalkoxalat führenden Gruppen die Cyperaceen, Najadaceen und Lemnaceen. Bei den Dikotyledonen fehlt, soweit die Erfahrungen reichen, Oxalat nur den Orobanchaceen, sowie den meisten Rhinantaceen und Lentibulariaceen (KOHL). Am meisten oxelsaurer Kalk pflegt in den Laubblättern abgelagert zu sein. BORODIN¹²⁾ unterschied hinsichtlich der anatomischen Verteilung der Kristalle diffuse und „differenzierte“ Ablagerung von Calciumoxalat. In den sekundären Leptomschichten, Borken, hier und da auch im Holze, ist meist reichlich Oxalat abgelagert. Bei *Quillaja Saponaria* sind die Kristalle als zahlreiche glitzernde Stellen mit freiem Auge sichtbar. Auch die Samenschale enthält in einzelnen Fällen, wie bei Leguminosen, Papaver, reichlich oxelsauren Kalk¹³⁾. Sogar im Embryo wird Oxalat nicht selten gefunden, wie bei Palmen und Convolvulaceen [MICHEELS, CZAPEK¹⁴⁾] und Leguminosen [CALDARERA¹⁵⁾].

Der oxelsaure Kalk findet sich in einer großen Reihe kristallographisch unterscheidbarer Formen, die bei KOHL (l. c., p. 16) zusammengestellt sind. Die Formen gehören entweder dem tetragonalen oder dem monoklinen System an; zu dem ersteren gehören die bekannten oktaederähnlichen Kristalle, zu den letzteren die Raphiden. Die vielfach vorkommenden stachelkugelartigen Drusen können tetragonaler oder monokliner Natur sein. Das „kryptokristallinische Kalkoxalat“ („Kristallsand“, „sable tétraédrique“ nach VESQUE), wie es bei Rubiaceen und

1) BOUILLON-LAGRANGE, Ann. de chim., Tome LI, p. 75 (1804). — 2) W. M. HAMLETH u. CH. B. PLOWRIGHT, Chem. News, Vol. XXXVI, p. 93 (1877); F. M. TRIPIER, Journ. de pharm., Tome XXIV, p. 638. Auch FRITSCH, Arch. Pharm., 1889, p. 193. — 3) BRACONNOT, Ann. chim. phys. (2), Tome XXVIII, p. 318 (1825). — 4) FR. GOEBEL, Schweigg. Journ., Bd. LX, p. 393 (1830). — 5) ERRERA, Bull. Ac. roy. Belg. (3), Tome XXVI, No. 7 (1893). — 6) SLATER, Chem. Gazz., 1856, p. 130. — 7) KOHL, l. c. (1889), p. 65. — 8) N. MONTEVERDE, Just bot. Jahresber., 1889, Bd. I, p. 725. — 9) POIRAULT, Journ. de Bot., Tome VII, p. 72 (1893); Ann. sc. nat. (7), Tome XVIII, p. 113 (1893). — 10) N. A. MONTEVERDE, Bot. Centr., Bd. XLIII, p. 327 (1890); Just bot. Jahresber., 1886, Bd. I, p. 277. — 11) KOHL, l. c. — 12) J. BORODIN, Bot. Centr., Bd. L, p. 51 (1892); Bd. LIV, p. 210 (1893). — 13) Vgl. HOLFERT, Flora 1890. — 14) MICHEELS, Bull. Acad. roy. Belg. (3), Tome XXII, p. 391 (1891); F. CZAPEK, Sitz.-Ber. Wien. Akad., 1893. — 15) CALDARERA, Just bot. Jahresber., 1898, Bd. II, p. 221.

Solanaceen in besonderen Zellen häufig vorkommt, ist monoklin¹⁾. Wie zuerst SOUCHAY und LENSSSEN²⁾ fanden, enthält tetragonales Calciumoxalat 6 Äquivalente, das monokline 2 Äqu. Kristallwasser. Ihre Behauptung, daß das erstere bei langsamer, das letztere bei rascher Ausscheidung entstehe, hat sich mindestens in dieser bestimmten Form nicht bestätigen lassen. Die Versuche von VESQUE, KNY und KOHL³⁾ lassen eine Entscheidung in dieser Frage noch nicht zu.

Magnesiumoxalat tritt nach MONTEVERDE⁴⁾ in Form stark doppeltbrechender, radialstreifiger Sphärite oder unregelmäßiger Aggregate fast in jeder Zelle der Epidermis trockener Blätter bei zahlreichen Paniceen auf, seltener in Mesophyllzellen. Bei *Setaria viridis* und anderen wurde es auch in frischen Blättern gefunden. Die Verhältnisse der Verteilung und die zeitliche Folge des Auftretens sind dieselben wie beim Calciumoxalat, doch beginnt die Ablagerung des Magnesiumoxalates beträchtlich später.

Als Erkennungsmerkmale für oxalsaurer Kalk werden gewöhnlich folgende benutzt: die Unlöslichkeit in konzentrierter Essigsäure, die Löslichkeit in verdünnten Mineralsäuren (HCl, HNO₃, H₂SO₄), die Ausscheidung von Gipsnadeln nach Auflösen der Kristalle in Schwefelsäure, und der Übergang in Calciumkarbonat beim Glühen. Absolut sichere Gewähr gegen Verwechslung mit anderen organischsauren Kalksalzen ist aber meiner Meinung nach durch diese Reaktionen nicht gegeben, und vielfach mögen Ca-Malat, Ca-Citrat, Ca-Tartrat und Oxalat verwechselt worden sein. Hier hat die chemische Analyse unbedingt die mikrochemischen Versuche zu kontrollieren.

Die Kristalle oxalsaurer Magnesia sind in heißem Wasser besser löslich als das Kalksalz, geben nach der Lösung in Schwefelsäure keine Gipskristalle, liefern mit Gipslösung Kristalle von Kalkoxalat, und endlich lassen sich durch Zusatz von Natriumphosphat, Chlorammonium und Ammoniak die bekannten Ammoniakmagnesiumphosphatkristalle herstellen.

Als saures Kaliumsalz im Zellsafte gelöst findet sich Oxalsäure in vielen Oxalis- und Rumexarten, in Rheumblättern, *Spinacia oleracea*, *Geranium acetosum* L., *Phytolacca decandra*, *Atropa Belladonna*, im Bläscheninhalte der Trichome von *Mesembryanthemum crystallinum* [VOELCKER⁵⁾]; als lösliches Natriumsalz in *Salicornia* und *Salsola*. Übrigens ist gelöstes Kalioxalat sicher weit verbreitet, denn GIESSLER⁶⁾ konnte durch Injektion von Pflanzenteilen mit konzentrierter Calciumchloridlösung viel Kalkoxalatkristalle in Zellen nachweisen, die sonst im normalen Leben keine Oxalatausscheidungen besitzen: am meisten in den peripheren Geweben, wenig in unterirdischen Teilen. Durch Kochen der Keimlinge von *Convolvulaceen* erhält man in den Milchröhren Niederschläge von oxalsaurem Kalk, indem die löslichen Kalksalze und Oxalate durch Diffusion in den getöteten Zellen zusammenkommen [CZAPEK⁷⁾]. Nicht zu bezweifeln ist wohl auch, daß geringe Mengen oxalsaurer

1) Vgl. KOHL, l. c., p. 34; G. ARCANGELI, Bot. Centr., Bd. L, p. 82 (1892).

2) A. SOUCHAY u. E. LENSSSEN, Lieb. Ann., Bd. C, p. 322 (1856). — 3) VESQUE, Compt. rend., Tome LXXVIII, p. 749; Ann. sc. nat., Tome XIX, p. 300 (1874); L. KNY, Ber. bot. Ges., Bd. V, p. 387 (1887); L. KOHL, l. c. (1889), p. 26. — 4) N. A. MONTEVERDE, Bot. Centr., Bd. XLIII, p. 329 (1890). — 5) A. VOELCKER, Journ. prakt. Chem., Bd. L, p. 240 (1850). — 6) R. GIESSLER, Jenaische Ztg. f. Naturwiss., Bd. XXVII, N. F. Bd. XX, p. 344 (1893). — 7) F. CZAPEK, Sitz.-Ber. Wien. Akad. (1894).

Kalkes in der Pflanze gelöst vorkommen, worüber Angaben von WAHR-
LICH, WEHMER und BELZUNG¹⁾ zu vergleichen sind. Zweifelhafte erscheint
mir das von SCHMIEDER²⁾ angegebene Vorkommen von oxalsaurem Eisen
in *Polyporus officinalis*.

Freie Oxalsäure könnte in geringen Mengen wohl vorkommen, doch
ist sie nirgends sicher nachgewiesen. ROCHLEDER gab an, daß die
männlichen Kätzchen von *Juglans regia* viel freie Oxalsäure enthalten.
Freie Oxalsäure findet sich nach BOUSSINGAULT³⁾ in den Haaren von
Cicer arietinum. Übrigens treten diese Gesichtspunkte in den Hinter-
grund, wenn man bedenkt, daß die Salze der Oxalsäure unter allen
organisch sauren Salzen, welche in der Pflanze vorkommen, weitaus am
stärksten elektrolytisch dissoziiert sind und bei Gegenwart von erheb-
lichen Mengen saurer Oxalate, wie sie oft zu konstatieren ist, die Kon-
zentration an freien Wasserstoffionen infolgedessen keine geringe ist.
Im Lichte der Dissoziationshypothese haben natürlich auch die Dar-
legungen von EMMERLING⁴⁾ an Aktualität verloren, welche dartun sollten,
daß Oxalsäure aus gelösten Nitraten Salpetersäure frei zu machen imstande
sei. Wir fassen diese Erscheinungen allgemein als Wirkungen der er-
heblichen Konzentration an freien Wasserstoffionen in Lösungen von
Oxalsäure und sauren Oxalaten auf.

Zur Bestimmung der Oxalsäure kochten BERTHELOT und ANDRÉ⁵⁾
das zerkleinerte Pflanzenmaterial mit sehr verdünnter Salzsäure aus,
machten das filtrierte Extrakt mit Ammoniak alkalisch, fügten Essig-
säure zu und fällten die Oxalsäure mit Calciumacetat gänzlich aus. Der
Niederschlag wurde in verdünnter Salzsäure gelöst und mit Ammoniak
nochmals gefällt. Das weitere Verfahren kann nun entweder das ge-
wöhnliche, in den Handbüchern der analytischen Chemie zu ersehende
Verfahren der Wägung des Calciumoxalates als geglähtes CaO sein,
oder man kocht, wie es BERTHELOT und ANDRÉ taten, die Fällung mit
Schwefelsäure, treibt das gebildete Kohlenoxyd mit Kohlensäure aus
und bestimmt das CO durch Absorption mit Cu_2Cl_2 in salzsäurehaltiger
Lösung.

Im Sauerampfer fand FLEURY⁶⁾ 1,11 Proz. der Frischsubstanz
der grünen Teile an Oxalsäure. OTTO⁷⁾ fand in den Blattstielen
blühender Rheumarten (Mitte Mai) an löslichen Oxalaten als freie Oxal-
säure berechnet, im Mittel 0,228 Proz.; später erhöhte sich der Gehalt
an Oxalsäure bis auf 0,32 Proz. Rheum nutans war von den unter-
suchten Arten am reichsten an Oxalsäure. Auch nach den früheren
Feststellungen von BERTHELOT und ANDRÉ⁸⁾ ist der Gehalt an Oxal-
säure bei verschiedenen Pflanzen (*Rumex*, *Amarantus caudatus*, *Mesem-
bryanthemum*) bis zum Sommer steigend, nimmt aber später im Sep-
tember wieder ab. Die Blätter wurden in allen Fällen am oxalsäurereichsten
von den Organen der höheren Pflanzen befunden. Frische Runkelrüben-
blätter sollen nach A. MÜLLER⁹⁾ 4 Proz. Oxalsäure, hiervon $\frac{1}{3}$ gelöst,

1) H. WAHRlich, Bot. Centr., Bd. LIII, p. 113 (1893); C. WEHMER, Landw.
Versuchst., Bd. XL, p. 439 (1892); BELZUNG, Journ. de Botan., Tome VIII, p. 213
(1894). — 2) SCHMIEDER, Arch. Pharm., 1886. — 3) BOUSSINGAULT, Die Land-
wirtschaft etc. Deutsch v. GRAEGER, Bd. I, p. 191. — 4) A. EMMERLING, Ber.
chem. Ges., Bd. V, p. 780 (1872). — 5) BERTHELOT u. ANDRÉ, Compt. rend.,
Tome CI, p. 354 (1885). — 6) G. FLEURY, Repert. Pharm. (3), Tome XI, p. 388
(1899). — 7) OTTO, Landw. Jahrb., Bd. XXIV, p. 273 (1895); Just bot. Jahresber.,
1897, Bd. I, p. 151. — 8) BERTHELOT u. ANDRÉ, Compt. rend., Tome CII, p. 995,
1043 (1886); Ann. chim. phys. (6), Tome X (1887). — 9) A. MÜLLER, Centr. Agrik.-
Chem., 1880, p. 236.

enthalten, was wohl zu hoch gegriffen sein dürfte. JANECEK¹⁾ bestimmte in der Futterrübe (Wurzel) 0,071 Proz. Oxalsäure, WEISBERG²⁾ 0,065 Proz. lösliches und 0,062 Proz. unlösliches Oxalat. Nach SIEWERT³⁾ enthalten Kartoffelknollen 0,017 Proz., Malzkeime 0,04—0,064 Proz. Oxalat. Äußerst oxalatreich sind, wie schon SCHLEIDEN⁴⁾ hervorhob, die Cacteen. *Pilocereus senilis* enthält zwischen 80 und 90 Proz. der Trockensubstanz an Kalkoxalat, welches sich während des Lebens der Pflanze nach und nach ansammelt. Nach KRAUS⁵⁾ sind andere Cacteen ebenfalls reich an Ca-Oxalat.

Wenn wir uns bei Untersuchung der Frage, wie die Oxalsäure im Pflanzenorganismus entsteht, zunächst der Bildung von Oxalsäure durch Bakterien zuwenden, so haben wir zu berichten, daß in Bakterienkulturen Oxalsäure durchaus kein seltenes und unter verschiedenen Ernährungsbedingungen auftretendes Produkt darstellt. SLATER⁶⁾ beobachtete bei *Bacillus corallinus* auf Gelatine-Traubenzuckernährboden am Rande der rotgefärbten Kolonien Auftreten von Calciumoxalat-kriställchen. ZOPF⁷⁾ erkannte eine Anzahl von Essiggärungsbakterien: *B. aceti*, *acetigenum*, *acetosum*, *Kützingianum*, *Pasteurianum*, *xylinum* als Formen, welche auf Traubenzuckernährboden reichlich Oxalsäure bilden, niemals jedoch auf zuckerfreiem Substrate. Diese Versuche erweiterte sodann BANNING⁸⁾, der noch für eine Reihe anderer Bakterien Oxalsäurebildung konstatierte. Unter keinen Bedingungen bildeten Oxalsäure *Bacillus fluorescens liquefaciens*, *mycoides*, *subtilis*; *Micrococcus agilis* und *tetragenus*, *Sarcina aurantiaca*, *Spirillum volutans*, *Bact. coli commune*, *acidi lactici* und *lactis aërogenes*, *Streptococcus pyogenes* und *Staphylococcus pyogenes aureus*. Bei den 15 untersuchten Oxalsäurebildnern war nur Dextrose allgemein zur Bildung der Säure geeignet, die übrigen Zuckerarten nicht in allen Fällen. Bemerkenswert ist die Angabe BANNINGS, daß manche Essigbakterien auch aus Äthylalkohol, Äthylenglykol, Glyzerin, Erythrit, Mannit, Essigsäure, Isobuttersäure, Milchsäure, Malonsäure, Brenzweinsäure, und alle Oxalsäurebildner aus Glykolsäure Oxalsäure bilden können. Negativ war die Nachsuche nach Oxalsäure in Kulturen auf Glykokoll, Leucin, Harnstoff und Tyrosin. Mithin kann Oxalsäure auch als Oxydationsprodukt einfacherer Kohlen-

stoffverbindungen, sei es direkt, wie es für Äthylalkohol $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$,

Essigsäure $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{COOH} \end{array}$ und Äthylenglykol $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ | \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$ beim Übergange in Oxal-

säure: $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ | \\ \text{COOH} \end{array}$ wahrscheinlich ist, sei es indirekt nach vorhergegangenen

Spaltungen, wie bei Glyzerin, Isobuttersäure, von manchen Bakterien gebildet werden. Sie muß nicht immer aus Hexosen stammen. Zu prüfen wäre noch, ob Oxalsäure als intermediäres Produkt bei bakteriellen Stoffwechselprozessen entstehen kann. Doch werden nicht alle

1) G. JANECEK, Centr. Agrik.-Chem., 1880, p. 532. — 2) J. WEISBERG, Just. bot. Jahresber., 1894, Bd. I, p. 372. — 3) SIEWERT, Landw. Versuchst., Bd. XXVIII, p. 263 (1883). — 4) SCHLEIDEN, Mém. Acad. St. Pétersbourg (6), Tome IV (1839). — 5) G. KRAUS, Flora 1897, p. 65. — 6) C. SLATER, Quarterly Journ. Micr. Scienc., Vol. XXXII (1891). — 7) W. ZOPF, Ber. bot. Ges., Bd. XVIII, p. 32 (1900). — 8) F. BANNING, Centr. Bakt., Bd. VIII, p. 395 (1902).

Bakterien voraussichtlich imstande sein, die toxisch wirkende Oxalsäure in CO_2 und H_2O weiter zu spalten. Von den gewöhnlichen Bodenbakterien wird Oxalsäure nach VITALI¹⁾ nicht angegriffen. Es bleibt daher zweifelhaft, inwiefern Bakterien bei dem Verschwinden der erheblichen Mengen oxalsauren Kalkes, welche mit dem abfallenden Laube und Baumrinden dem Boden überliefert werden, im Laufe der Mineralisierung der Pflanzenreste beteiligt sind.

Sehr wichtig zum Verständnisse der biochemischen Rolle der Oxalsäure sind die Erfahrungen, welche bezüglich der Oxalsäurebildung in Pilzkulturen durch eine Reihe verschiedener Forscher gesammelt wurden. ZOPF²⁾ hat uns mit einer Hefeart, dem *Sacch. Hansenii* bekannt gemacht, welche aus verschiedenen Zuckerarten und Kohlenhydraten keinen Äthylalkohol, wohl aber in reichlichem Maße Oxalsäure formiert. Diese Oxalsäurebildung ließ sich in Kultur der Hefe auf Galaktose, Traubenzucker, Rohrzucker, Milchsäure, Maltose, Dulcitol, Mannit und auch Glycerin sicherstellen; doch sind quantitative Angaben diesbezüglich nicht veröffentlicht. Man muß diese Hefe allerdings monatelang kultivieren, ehe auf den genannten Substraten reichlich Oxalsäure nachweisbar ist. Da bei der Zerstörung von Pflanzensäuren im Humifikationsprozeß im Boden nach BAILS³⁾ Untersuchungen Sproßpilze eine wichtige Rolle spielen, liegt es nahe, an eine Zerstörung von Oxalsäure durch solche Organismen zu denken. Doch greifen nach BAIL diese Hefearten gerade die Oxalsäure und auch Zitronensäure nicht an.

Die Säure welche *Mucor Rouxii* in seinen Kulturen reichlich bildet, dürfte wohl zum größten Teile Oxalsäure sein⁴⁾. Eine bekannte und allgemein nachweisbare Erscheinung ist die Bildung von Oxalsäure durch Schimmelpilze in zuckerhaltigen Nährlösungen. DE BARY⁵⁾ befaßte sich mit der reichlichen Oxalsäurebildung durch *Peziza sclerotiorum* (*Sclerotinia Libertiana* Fuck.) und sprach bereits hiervon als von einer „Oxydationsgärung“. Er erkannte auch, daß bei Kalkzusatz mehr Oxalsäure als in kalkfreien Substraten produziert wird. Schon früher sprach DUCLAUX⁶⁾ die Oxalsäure als ein Produkt unvollständiger Oxydation des Zuckers an. Diese Auffassung ist aber besonders durch die trefflichen Untersuchungen von WEHMER⁷⁾ sehr gefestigt worden. WEHMER zeigte, daß bei *Aspergillus niger* Fälle eintreten können, in welchen als Atmungsprodukt nicht vorwiegend Kohlensäure, sondern Oxalsäure entsteht; doch sind dies, wie WEHMER später⁸⁾ mitteilte, inkonstante, in ihren Bedingungen noch nicht aufgehellte Befunde. Bei den quantitativen Untersuchungen über den Oxalsäurestoffwechsel muß man natürlich bedenken, daß die gefundenen Zahlen nicht der gesamten vom Pilz gebildeten Oxalsäure entsprechen müssen, weil ja ein Teil der Säure zu CO_2 und H_2O oder anderen Produkten umgewandelt worden sein kann. *Aspergillus niger* bildet übrigens nicht allein auf Zuckersubstrat, sondern auch bei Darreichung von Salzen organischer Säuren, von Albumosen, von Aminosäuren, weniger bei Darreichung von Glycerin

1) D. VITALI. Chem. Centr., 1896, Bd. I, p. 47. — 2) W. ZOPF, Ber. bot. Ges., Bd. VII, p. 94 (1889). — 3) O. BAIL, Centr. f. Bakt. (II), Bd. VIII, p. 567 (1902). — 4) Vgl. CALMETTE, Ann. Inst. Pasteur, Tome VI, p. 604 (1892). Die Meinung von EIJKMAN, Centr. Bakt. (I), Bd. XVI, p. 97 (1894), daß es sich um Milchsäure handle, scheint mir nicht wahrscheinlich zu sein. — 5) DE BARY, Bot. Ztg., 1886, p. 400. — 6) DUCLAUX, Chimie biologique (Encyclop. chim., Tome IX), p. 219 [1883]. — 7) C. WEHMER, Bot. Ztg., 1891, p. 233 ff. — 8) WEHMER, Centr. Bakt. (II), Bd. III, p. 102 (1897).

und Pflanzenfetten; gar keine Oxalsäure wird bei Gegenwart freier organischer Säuren gebildet. Bezüglich der Aminosäuren hat neuestens EMMERLING¹⁾ unsere Erfahrungen sehr erweitert und gezeigt, daß auf verschiedenen Monamino-säuren, auch WITTE-Pepton und Eiweißstoffen kultivierter *Aspergillus niger* reichlich Ammoniumoxalat bildet. Schon WEHMER war aufgefallen, daß die Stickstoffquelle auf die Oxalsäurebildung Einfluß nimmt, so daß der Pilz bei Darreichung von Zucker + Salmiak oder Ammoniumsulfat keine Oxalsäure bildet, sondern nur, wenn man Pepton als N-Quelle darreicht. Auffallend groß ist die auf reinem Peptonsubstrat produzierte Oxalsäuremenge, so daß nach EMMERLING die nach mehrwöchentlicher Kultur des Pilzes eingedampfte Kulturflüssigkeit zu einem Kristallbrei von Ammoniumoxalat erstarrt. PROSKAUER²⁾ sah übrigens auch bei *Bacillus tuberculosis* analog reichliche Bildung von Oxalsäure. Den quantitativen Bestimmungen WEHMERS seien nachstehende Daten entnommen. *Aspergillus niger* bildete nachstehende Trockenpilzgewichte und als Ca-Oxalat gewogene Oxalsäurequantitäten.

	Ca-Oxalat	Pilzgewicht		Ca-Oxalat	Pilzgewicht
Traubenzucker	0,278 g	0,228 g	Glyzerin	0,240 g	0,475 g
Olivenseöl	0,194 „	0,810 „	Weinsäure	0,00 „	0,155 „
Chinasäure	0,00 „	0,226 „	Zitronensäure	0,00 „	0,240 „
Milchsäure	0,00 „	0,260 „	Ammontartrat	0,767 „	0,030 „
Pepton	0,530 „	0,162 „	Kalitartrat	0,550 „	0,032 „
Ammoncitrat	0,390 „	0,056 „	Ammonmalat	0,267 „	0,027 „

PFEFFER³⁾ hat im Anschlusse an die WEHMERSchen Beobachtungen näher ausgeführt, daß man aus den erwähnten Beeinflussungen der Oxalsäurebildung durch die Stickstoffnahrung und durch Gegenwart freier organischer Säuren schließen darf, daß die Oxalsäurebildung ein regulatorisch gelenkter Prozeß ist, der Hemmungen und Steigerungen erfährt. Daraus aber dürfen wir den Schluß ziehen, wie überaus vorsichtig wir dabei sein müssen, wenn wir aus einer starken Oxalsäurebildung nach Darreichung bestimmter Kohlenstoffnahrung auf eine leichtere Entstehungsmöglichkeit der Säure aus derartigen Substanzen schließen wollen.

Daß die Oxalsäure zu den in stärkerer Anhäufung schädlichen Stoffwechselprodukten zählt, darf wohl angenommen werden. Hiergegen sucht sich der Pilz durch Neutralisation der Säure durch Ammoniak oder Kalk zu schützen. Da auch der Übergang in lösliches Ammoniak-salz als regulatorischer Vorgang zu beobachten ist, liegt es nahe, die Giftwirkung der Oxalsäure hauptsächlich in ihrer Säurewirkung, d. h. der Gegenwart von freien Wasserstoffionen, zu suchen, welche in den stark elektrolytisch dissoziierten Oxalsäurelösungen in relativ hoher Konzentration zugegen sind. Auch der Einfluß von freien organischen Säuren auf die Oxalsäureproduktion würde für eine solche Auffassung sprechen.

Die erwähnten von WEHMER an Pilzen erzielten Ergebnisse lassen Nutzenwendungen hinsichtlich der Entstehungsgeschichte bei den höheren Pflanzen zu. Im wesentlichen dürfte die Oxalsäure auch bei den Pha-

1) O. EMMERLING, Centr. Bakt. (II), Bd. X, p. 273 (1903). Aber auch schon WEHMER, Bot. Centr., Bd. LI, p. 337 (1892). Vgl. auch E. HEINZE, Ann. mycol., Tome I, p. 344 (1903). — 2) PROSKAUER, Chem. Centr., 1903, Bd. I, p. 1152. — 3) W. PFEFFER, Sitz.-Ber. sächs. Gesellsch. d. Wiss., 1891, p. 24.

nerogamen als Produkt unvollständiger Oxydation von Hexosengruppen aufzufassen sein; doch sind andere Entstehungsursachen ebenfalls möglich, und auch jedenfalls im Organismus realisiert. Man hat von verschiedenen Seiten gerade hinsichtlich der Oxalsäure die Bedeutung einzelner physiologischer Momente allzu einseitig in den Vordergrund gerückt, und so kommt es, daß eine Reihe von Anschauungen auf diesem Gebiete verfehlt sind, obwohl sie manches Richtige enthalten.

Unhaltbar ist die seit 1840 durch LIEBIG vertretene, auch von MULDER akzeptierte Meinung, daß die Oxalsäure, wie die anderen organischen Säuren, in den grünen Teilen der höheren Pflanzen als Zwischenprodukte bei der Reduktion und Kondensation der Kohlensäure durch den Chlorophyllapparat aufzufassen sind. Schon MOHL¹⁾ machte seine Stimme dagegen geltend. Verteidiger fand die LIEBIGSche Hypothese in ROCHLEDER und UNGER²⁾, Gegner in SANIO, HOLZNER und AÉ³⁾. In neuerer Zeit haben BERTHELOT und ANDRÉ⁴⁾ diese Anschauung wieder aufleben lassen, indem sie bezüglich der Bildung der Oxalsäure in *Rumex Acetosa* behaupteten, daß sie durch unvollständige Reduktion der Kohlensäure in den Blättern veranlaßt sei; daneben entstehe ein „komplementäres“ wasserstoffreicheres Produkt, welches die Eiweißstoffe sein sollen. Wäre diese Ansicht richtig, so müßte man erwarten, daß bei gehemmter CO₂-Assimilation oder gehemmtem Sauerstoffzutritt Ansammlung von Oxalsäure stattfinde, während gerade im Gegenteil um so mehr Oxalsäure gebildet wird, je kräftiger die Pflanze Kohlensäure zu Zucker verarbeitet.

PALLADIN⁵⁾ hat beweisen wollen, daß die organischen Säuren in wachsenden Pflanzenteilen als Nebenprodukt bei der Regeneration des Eiweiß aus Asparagin und Kohlenhydraten hervorgehen. Wenn auch nicht in Abrede gestellt werden kann, daß Oxalsäurebildung mit der Eiweißsynthese zusammenhängen könnte, so liegt doch in dieser Ansicht keine richtige Würdigung des wahren Sachverhaltes vor. Ebenso ist die Hypothese von SCHIMPER⁶⁾, welche ebenfalls die Oxalsäure als Nebenprodukt bei der Bildung von Eiweißstoffen auffaßte, in der Verwertung der zugrunde liegenden Tatsachen einseitig gewesen, und hat sich auch kaum als fruchtbar erwiesen. Diese Gattung von Hypothesen geht übrigens auf HOLZNER⁷⁾ zurück, welcher bereits die Oxalsäure „als Produkt der Proteinstoffe“ auffaßte. Auch die Unterscheidung von „primärem“, „sekundärem“ und „tertiärem“ Kalkoxalat, welche SCHIMPER vornahm, ist als keine glückliche zu bezeichnen, und ist derzeit aus der laufenden Literatur wohl schon wieder verschwunden. Verwandten Vorstellungen begegnen wir aber auch bei KOHL⁸⁾ und MONTEVERDE⁹⁾. Eine Kritik der SCHIMPER-KOHLschen Anschauungsweise lieferte HANSEN¹⁰⁾. Wir besitzen eine Reihe von Beobachtungen, welche zeigen, daß Be-

1) MOHL, Vegetabil. Zelle, p. 90. — 2) ROCHLEDER, Chemie u. Physiologie d. Pflanzen (1858), p. 108; UNGER, Anatomie u. Physiologie d. Pflanzen (1855), p. 350. — 3) SANIO, Monatsber. Akad. Berlin, 1857; HOLZNER, Flora 1867, p. 497; H. A. AÉ, Flora 1869, p. 177. — 4) BERTHELOT u. ANDRÉ, Compt. rend., Tome CII, p. 995 (1886); Ann. phys. chim. (6), Tome X (1887); Ann. soc. agron., Tome VIII (1891), p. 1; Tome IX (1892), p. 1; BERTHELOT u. LEPLAY, Compt. rend., Tome CII, p. 1254 (1886); M. BALLO, Ber. chem. Ges., Bd. XVII (1884). — 5) W. PALLADIN, Ber. bot. Ges., Bd. V, p. 325 (1887). — 6) SCHIMPER, Bot. Ztg., 1888, p. 65; Flora 1890, p. 207. — 7) HOLZNER, Flora 1867, p. 497. — 8) KOHL, Kalksalze u. Kieselensäure (1889) u. Bot. Centr., Bd. XLIV, p. 337 (1890). — 9) N. A. MONTEVERDE, Bot. Centr., Bd. XLIII, p. 333 (1890). — 10) A. HANSEN, Flora 1890, p. 150.

lichtung bei Laubblättern entschieden einen fördernden Einfluß auf die Oxalsäurebildung ausübt; darüber berichtete SCHIMPER, und auch MONTEVERDE¹⁾ sah, daß etiolierte Pflanzen sehr spärlich Kalkoxalatkristalle enthalten. Bringt man die Pflanzen täglich $1\frac{1}{2}$ bis 2 Stunden an das Licht, so erreichen die Blätter fast normale Größe, doch fehlen in ihnen die Oxalatablagerungen. Bei Lichtpflanzen hat übrigens auch die Kalkmenge der Nährlösung Einfluß auf das Auftreten der Oxalatkristalle. Eindeutige Resultate stellen übrigens diese Erfahrungen nicht dar, zumal man Beobachtungen über Ablagerung von Kalkoxalat vielfach an Stelle der quantitativen Bestimmung der Gesamtoxalsäure in der Pflanze verwendet hat. Schon 1875 hat A. MAYER²⁾ darauf hingewiesen, daß niedrigere Temperaturen eine Erhöhung des Oxalsäuregehaltes in den Pflanzen erzeugt.

Viel fruchtbarer scheinen die in neuerer Zeit gezeitigten Bestrebungen zu sein, die bei den Pilzen aufgefundenen, auf die Oxalsäurebildung regulierend einwirkenden Faktoren auch bei den grünen Pflanzen zu studieren, so die Stickstoffnahrung, den Kalkgehalt der Nährlösung und andere. In der Tat ist es neuestens BENECKE³⁾, auf diesem Wege vorschreitend, gelungen, wenigstens für *Zea Mays* zu zeigen, daß bei Darreichung von Nitraten als Stickstoffnahrung Oxalsäure reichlich gebildet wird, während bei Ersetzung des Nitrates durch Ammonsalze die sonst gut gedeihenden Pflanzen höchstens ganz geringe Oxalsäuremengen enthalten. Dies ist allerdings noch ein vereinzelter Fall, doch zeigten auch *Oplismenus imbecillus*, *Fagopyrum esculentum* und *Tradescantia fluminensis* in Ammoniakkulturen deutliche Verringerung der Kalkoxalatproduktion gegenüber Nitratkulturen, und geeignete Objekte werden wahrscheinlich bei weiterem Nachsuchen noch gefunden werden. Bei Algen gelang die analoge Beeinflussung aus bisher unbekannten Gründen nicht. AMAR⁴⁾ ist es andererseits gelungen, nachzuweisen, daß man bei verschiedenen Caryophyllaceen durch Anzucht der Samen in kalkfreien Nährlösungen völlig oxalatfreie Pflanzen erziehen kann. Dies ist leider bei anderen Pflanzen häufig nicht möglich, weil schwere pathologische Begleiterscheinungen des Kalkhungers störend eingreifen.

Wenn wir uns auch noch vorläufig mit der sehr allgemein gehaltenen Vorstellung, daß die Oxalsäure aus Zerfalls- und Oxydationsvorgängen verschiedener Art entstehe, bescheiden müssen, wie es schon A. MAYER²⁾ formulierte, und den Zuckerarten wegen ihres reichlichen Vorkommens in den Laubblättern und der konstruierbaren chemischen Möglichkeiten nur eine gewisse hervorragende Stellung als Muttersubstanzen der Oxalsäure zuteilen dürfen, so scheinen dennoch die betretenen experimentellen Bahnen immerhin die aussichtsvollsten von allen zu sein.

Was speziell die Ablagerung von oxalsaurem Kalk in den Organen der höheren Pflanzen anbelangt, so müssen noch einige physiologisch wichtige Einzelheiten berührt werden. Es scheint mir kaum zweifelhaft zu sein, daß wir die Oxalatablagerungen allenthalben als Exkrete aufzufassen haben in biochemischem Sinne, wobei aber nicht ausgeschlossen ist, daß der Organismus aus diesen Inhaltskörpern noch ökologischen

1) MONTEVERDE, Just bot. Jahresber., 1888, Bd. I, p. 44. — 2) A. MAYER, Landw. Versuchst., Bd. XVIII, p. 426 (1875). Auch B. J. VAN DER PLOEG, Just bot. Jahresber., 1879, Bd. I, p. 287. — 3) W. BENECKE, Bot. Ztg., 1903, p. 79. — 4) M. AMAR, Compt. rend., Tome CXXXVI, p. 901 (1903); Tome CXXXVII, p. 1301 (1903); Ann. sc. nat., Tome XIX, p. 195 (1904).

Nutzen in verschiedener Richtung ziehen kann. Die Bindung der Oxalsäure an Kalk kann naheliegenderweise als eine passende Art die toxische Oxalsäure in den Zellen auf einem Konzentrationsminimum zu erhalten gedeutet werden. Diese Beziehungen zwischen Kalk und Säure im Stoffwechsel hat bereits C. SPRENGEL¹⁾ 1839 gewürdigt. Inwieweit auch andere Basen, besonders Ammoniak, bei höheren Pflanzen zur Neutralisation der Oxalsäure dienen können, ist noch unbekannt; da man von Pilzen analoge Vorkommnisse kennt, wären einschlägige Vermutungen jedenfalls experimentell zu prüfen. HOLZNER, dem später SACHS folgte, suchte eine biochemische Bedeutung der Oxalsäure darin, daß sie aus aufgenommenem phosphorsaurem und schwefelsaurem Kalk die Säuren für die Pflanze disponibel mache, während sie mit dem Kalk verbunden sich als Kalkoxalat ablagere. Doch ist dies eine einseitige Betrachtungsweise, welche eine allgemeine Geltung nicht haben kann, und schon mit dem massenhaften Vorkommen der Oxalatablagerungen nicht in Einklang zu bringen ist. Eine verwandte Ansicht hat übrigens auch SCHIMPER hinsichtlich der Assimilation des Calciumnitrates in den Blättern zu entwickeln versucht.

Selbstverständlich ist es trotz der biochemischen Bedeutung der Calciumoxalatkristalle als Exkret nicht ausgeschlossen, daß unter Umständen eine Lösung der Kristalle in der lebenden Zelle eintreten kann. Solche Lösungsvorgänge sind in der Tat häufig genug beobachtet worden, so durch FRANK²⁾ in den Schleimzellen von Orchideenknollen, von SORAUER und VRIES³⁾ in reifenden Kartoffelknollen, von AÉ häufig beim Keimen von Samen und Austreiben von Knospen, von TSCHIRCH⁴⁾ bei den Drüsen in Aleuronkörnern und bei Begoniablattstecklingen, von mir selbst⁵⁾ an den Drüsen in den Kotyledonen von Convolvulaceen u. a. m. Da diese Lösungsvorgänge niemals quantitativ analytisch kontrolliert wurden, und auch den mikroskopischen Befunden nach keine hervorragenden Vorgänge darstellen, so muß man wenigstens gegenwärtig die Folgerungen, die man hier und da aus der Oxalatlösung ziehen zu dürfen glaubte, als viel zu weitgehend bezeichnen. G. KRAUS⁶⁾ meinte auf Grund seiner quantitativen Ermittlungen, das Kalkoxalat der Baumrinden als Reservestoff hinstellen zu sollen. Nach seinen Bestimmungen findet bei *Ribes sanguineum*, *Rosa canina*, *Firus Malus* eine Abnahme des Kalkoxalates vom Winter zum Frühling, und während des Austreibens in den Zweigen statt, und auch das austreibende Rhizom von *Rumex obtusifolius* weist nach KRAUS eine Verminderung seines Oxalatgehaltes auf. T. MÜLLER⁷⁾ gibt ferner an, daß unter der Ringelwunde von Zweigen mehr Oxalat gefunden werde, als oberhalb derselben, Befunde, welche KRAUS durch quantitative Untersuchungen bestätigte. Abgesehen davon, daß die in Rede stehenden Verminderungen des Oxalatgehaltes in austreibenden Zweigen durchaus nicht anders, als als sekundäre Begleit-

1) C. SPRENGEL, Lehre vom Dünger (1839), p. 62. — 2) FRANK, Jahrb. f. wiss. Bot., Bd. V, p. 181 (1866). — 3) SORAUER, Annal. d. Landwirtsch., Bd. LII, p. 156 (1868); VRIES, Landw. Jahrb., Bd. VII, p. 590 (1878); Bd. X, p. 53 (1881). — 4) A. TSCHIRCH, Just bot. Jahresber., 1887, Bd. I, p. 189; Bd. II, p. 330. — 5) CZAPEK, Sitz.-Ber. Wien. Akad., 1894. Vgl. auch W. GREVEL, Bot. Centr., Bd. LXIX, p. 257 (1897) für Diapensiaceen. Das von BELZUNG, Journ. de Bot., Tome VIII, p. 213 (1894) für die reifen Samen von *Lupinus albus* angegebene „gelöste Ca-Oxalat“ ist ebenso zweifelhaft wie die daran geknüpften Schlußfolgerungen. Vgl. auch WARLICH, Bot. Centr., Bd. LIII, p. 113 (1893). — 6) G. KRAUS, Bot. Centr., Bd. XLIX, p. 181 (1892); Flora 1897, p. 58; Biolog. Centr., Bd. XI, p. 282 (1892). — 7) TR. MÜLLER, Dissert. Halle, 1888.

erscheinungen des lebhaften Umsatzes in diesen Organen aufgefaßt werden müssen, und die Ansicht, daß das Oxalat ein „Reservestoff“ sei, doch noch eine andere Basis verlangt, stehen den Befunden von G. KRAUS eine Reihe von Tatsachen gegenüber, welche WEHMER¹⁾ an Zweigen, Knospen und Blättern ermittelt hat. Bei Nachprüfung der Angaben AEs konnte WEHMER keinen Verbrauch der in den Blättern während des Wachstums abgelagerten Drusen finden, auch konnte keine Lösung der im Herbst in den Knospen entstandenen Oxalatdrusen im Frühling konstatiert werden. In den jungen Blättern entsteht das Kalkoxalat erst nach völligem Austreten der Blätter aus dem Knospenzustande. Dies alles hat WEHMER namentlich für *Symphoricarpus racemosus* näher geschildert. Auch hat dieser Forscher dargelegt, wie der namhafte Umsatz von Kohlenhydraten und die Kalkzufuhr in den einzelnen Lebensperioden auf die Oxalatablagerung Einfluß nimmt, ferner den Einfluß von Licht und Wärme auf den Prozeß näher zu analysieren versucht.

In diesen zitierten Arbeiten sind auch zahlreiche Tatsachen geboten, welche die von SCHIMPER geäußerten Ansichten über „Wanderung“ von Oxalat etc. recht unwahrscheinlich machen.

Über die Bildung der Kalkoxalatkryställchen in der Zelle besitzen wir Beobachtungen von WAKKER²⁾, welche lehren, daß die Entstehung der Kristalle ausschließlich in Vakuolen des Protoplasmas erfolgen dürfte.

Schließlich sei auch noch der Anschauungen gedacht, welche eine ökologische Bedeutung der Kalkoxalatablagerungen als Schutzstoffe betonen. Hierfür wurde einmal die periphere Anhäufung des oxalsauren Kalkes geltend gemacht (GIESSLER, STAHL). STAHL³⁾ hat sodann speziell hinsichtlich der Raphiden die Meinung geäußert, daß dieselben durch mechanische Wirkungen auf die Zunge von Tieren gleichsam Gifteffekte hervorrufen. Diese Auffassung ist jedoch von LEWIN und von SCHNEIDER⁴⁾ als nicht hinreichend begründet hingestellt worden.

§ 12.

Die übrigen Pflanzensäuren.

Die Apfelsäure wurde zuerst durch SCHEELE⁵⁾ in den Früchten von *Berberis*, *Sambucus*, *Prunus domestica* aufgefunden, aber noch nicht von der bei der Oxydation von arabischem Gummi oder Milchwucker entstehenden Schleimsäure unterschieden; sie wurde sodann auch von HJELM⁶⁾ in Kirschen nachgewiesen, von ADET⁷⁾ neben Zitronensäure im Ananasfruchtsafte. Im Saft von *Sempervivum tectorum*, sowie anderer *Crassulaceen* wurde die Gegenwart von apfelsaurem Kalk durch VAUQUELIN⁸⁾ zuerst konstatiert. Sehr weit verbreitet bei *Phanerogamen* wies endlich

1) C. WEHMER, Bot. Ztg., 1891, p. 149; Ber. bot. Ges., Bd. IX, p. 218 (1891); Landw. Versuchst., Bd. XL, p. 109, 439 (1892); Bot. Ztg., 1889, p. 141; Ber. bot. Ges., Bd. VII, p. 216 (1889); Bot. Centr., Bd. XXXVIII, p. 648 (1889). — 2) WAKKER, Bot. Centr., 1888, No. 12, p. 360, Bd. XXXIII; Pringheims Jahrb. wiss. Bot., Bd. XIX, p. 423 (1888). Vgl. auch J. F. POOL, Chem. Centr., 1898, Bd. I, p. 520. — 3) E. STAHL, Jenaische Zeitschr. f. Naturwiss., 1888, p. 557. — 4) L. LEWIN, Ber. bot. Ges., Bd. XVIII, p. 53 (1900); A. SCHNEIDER, Bot. Gazette, Bd. XXXII, p. 142 (1901). — 5) C. W. SCHEELE, Crells Ann., 1785, Bd. II, p. 291. — 6) HJELM, Ann. de chim., Tome III, p. 29 (1789). — 7) A. ADET, Ann. de chim., Tome XXV, p. 32 (1798). — 8) VAUQUELIN, Ann. de chim., Tome XXXIV, p. 127 (1800).

BRACCONOT¹⁾ Apfelsäure nach. In der Tat ist wohl Apfelsäure ein vielleicht nicht weniger häufig als Oxalsäure gebildetes Stoffwechselprodukt, welches jedoch nicht so leicht festzustellen ist; es wurden auch im Laufe der Zeit eine ganze Anzahl als spezielle Säuren beschriebene Pflanzensäuren als identisch mit Apfelsäure befunden.

Auch bei Pilzen ist Apfelsäure anscheinend sehr häufig gebildet. Schon BOUILLON-LAGRANGE²⁾ gab 1804 von *Polyporus officinalis* und *igniarius* Apfelsäure an, und die durch BRACCONOT in einer Reihe von Hutpilzen angegebene „Pilzsäure“ war nichts anderes als Apfelsäure. Von anderweitigen Angaben seien erwähnt das Vorkommen der Apfelsäure in *Tuber cibarium* [RIEGEL, LEFORT³⁾] in *Polyporus dryadeus* und *pseudoigniarius* [DESSAIGNES und BRACCONOT⁴⁾], *officinalis* [BLEY, SCHMIEDER⁵⁾], *Lenzites betulina* [RIEGEL⁶⁾], *Psalliotia campestris* [LEFORT⁷⁾], *Cantharellus cibarius* [FRITSCH⁸⁾]. Auch in Schimmelpilzen dürfte sich Apfelsäure noch finden lassen.

Obwohl von Vorkommen der Apfelsäure in Algen noch nichts berichtet wird, dürfte diese Säure hier kaum fehlen.

Von Farnen ist *Angiopteris evecta* durch BELZUNG und POIRAULT⁹⁾ als Calciummalat führend genannt worden; beim Einlegen der Pflanzenteile in Alkohol kristallisiert die Substanz schnell in Sphäriten aus. Auch *Equisetum* führt Apfelsäure [REGNAULT¹⁰⁾].

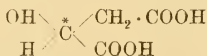
Aus den zahlreichen Vorkommnissen der Apfelsäure bei Phanerogamen kann hier nur eine Auswahl hervorgehoben werden: die Früchte von *Prunus Cerasus* [ROCHLEDER¹¹⁾], die Beeren von *Vitis* [ORDONNEAU¹²⁾], unreife Pflaumen [MERCADANTE¹³⁾], die Früchte von *Hippophaë rhamnoides* [ERDMANN¹⁴⁾], das Kraut von *Chelidonium majus* [HATTINGER¹⁵⁾], die Wurzel von *Evonymus europaea* [NAYLOR und CHAPLIN¹⁶⁾], die Früchte von *Sorbus Aucuparia* [VOGEL, HOUTON-LABILLARDIÈRE, LIEBIG¹⁷⁾], die Blätter von *Nicotiana Tabacum* enthalten viel apfelsauren Kalk [VAUQUELIN, GOUPII¹⁸⁾]; aus Stengeln und Blättern der Rheumarten¹⁹⁾ erhält man 3½ Proz. saures Kaliummalat; Apfelsäure ist ferner angegeben von Heidelbeeren [VOGEL²⁰⁾], von Erdbeeren [PARIS²¹⁾], von *Hedera Helix* [BLOCK²²⁾], vom Fruchtbrei der *Adansonia digitata* [SLOCUM²³⁾], vom Saft der Zuckerrübe [LIPPMANN²⁴⁾], vom Fruchtsaft des *Lycopersicum*

1) H. BRACCONOT, Ann. de chim., Tome LXV, p. 277 (1808); Tome LXX, p. 255 (1809). — 2) BOUILLON-LAGRANGE, Ann. de chim., Tome LI, p. 75 (1804). — 3) RIEGEL, Jahrb. f. prakt. Pharm., Bd. VII, p. 222; LEFORT, Journ. pharm. chim., Tome XXXI, p. 440. — 4) DESSAIGNES u. BRACCONOT, Compt. rend., Tome XXXVII, p. 372, 782; Ann. chim. pharm., Tome LXXXIX, p. 120. — 5) BLEY, SCHMIEDER, Arch. Pharm., 1886, p. 156. — 6) RIEGEL, Journ. prakt. Chem., Bd. XII, p. 168. — 7) LEFORT, Journ. pharm. chim. (3), Tome XXIX, p. 190. — 8) FRITSCH, Arch. Pharm., 1889, p. 193. — 9) BELZUNG u. POIRAULT, Journ. de Bot., 1892, p. 286. — 10) V. REGNAULT, Ann. chim. phys. (2), Tome LXII, p. 208 (1836). — 11) F. ROCHLEDER, Ber. chem. Ges., Bd. III, p. 238 (1870). — 12) CH. ORDONNEAU, Bull. soc. chim. (3), Tome VI, p. 261. — 13) M. MERCADANTE, Ber. chem. Ges., Bd. VIII, p. 822 (1875). — 14) H. ERDMANN, Ber. chem. Ges., Bd. XXXII, p. 3351 (1899). — 15) L. HATTINGER, Monatshefte Chem., Bd. II, p. 485 (1881). — 16) W. NAYLOR u. E. CHAPLIN, Pharm. Journ., 1889, p. 273. — 17) A. VOGEL, Gilb. Ann., Bd. LXI, p. 230 (1819); HOUTON-LABILLARDIÈRE, Ann. chim. phys. (2), Tome VIII, p. 214 (1818); LIEBIG, Pogg. Ann., Bd. XXVIII, p. 195 (1833). — 18) VAUQUELIN, Ann. chim., Tome LXXI, p. 139 (1809); E. GOUPII, Ann. chim. phys. (3), Tome XVII, p. 503 (1846). — 19) Vgl. CASTORO, Landw. Versuchst., Bd. LV, p. 423 (1902). — 20) VOGEL, Schweigg. Journ., Bd. XX, p. 412 (1817). — 21) G. PARIS, Chem. Centr., 1902, Bd. I, p. 1114. — 22) H. BLOCK, Arch. Pharm., Bd. CCXXVI, p. 953 (1888). — 23) F. L. SLOCUM, Just bot. Jahresber., 1880, Bd. I, p. 466. — 24) v. LIPPMANN, Ber. chem. Ges., Bd. XXIV, p. 3299 (1891).

esculentum [BOTH¹⁾]; auch von Pollen der *Cedrus Libani* und der *Tulipa Gessneriana* ist apfelsaurer Kalk in älteren Analysen [MACAIRE-PRINSEP, GROTHUS²⁾] angegeben. Spezielles Interesse bietet die ungemein reichlich in Crassulaceen vorkommende Apfelsäure. Für Bryophyllum wies sie E. SCHMIDT³⁾ näher nach. Es wird auf dieses Vorkommen noch näher zurückzukommen sein.

Apfelsäure scheint auch als Paarling von gemischten Kalksalzen vorzukommen. Wenigstens gab BELZUNG⁴⁾ für die Sphärorkristalle in den Geweben von *Euphorbia coerulescens*, *resinifera* und *Caput Medusae* an, daß sie in ihrem Verhalten mit künstlichem apfelphosphorsauren Kalk übereinstimmen.

Die Apfelsäure oder Monoxybernsteinsäure ist, wie die Traubensäure, eine racemische Substanz und enthält ein „asymmetrisches Kohlenstoffatom“:

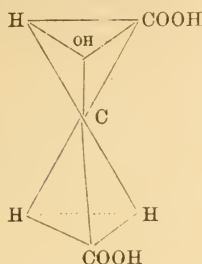


Die in der Pflanze meist vorgefundene Modifikation ist die l-Apfelsäure. Die i-Modifikation wurde durch PASTEUR 1852 aus i-Asparaginsäure hergestellt, die d-Apfelsäure erhielt BREMER⁵⁾ durch Reduktion der d-Weinsäure mit Jodwasserstoff.

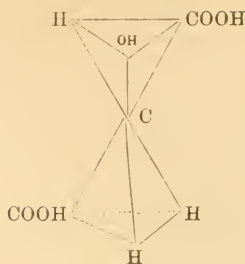
Nach SCHMIDT³⁾ sind die Kalksalze der Apfelsäure aus belichtetem und verdunkeltem Bryophyllum nicht identisch. Schon MAYER⁶⁾ hielt die Crassulaceenapfelsäure von der Sorbusapfelsäure für verschieden, wogegen AUBERT⁷⁾ meinte, daß beiderlei Säuren miteinander übereinstimmen. ABERSON⁸⁾ konnte jedoch bestätigen, daß sich beide Apfelsäuren nicht gleich verhalten. Gewöhnliche Apfelsäure kristallisiert leicht, gibt leicht ein saures Kalksalz, die meisten Salze sind rechtsdrehend; es ist kein laktonartiges Anhydrid dieser Säure bekannt; trockene Destillation gibt Fumar- und Maleinsäure. Die Crassulaceenapfelsäure aber kristallisiert nicht, gibt auch kein saures Kalksalz, ihre Salze sind linksdrehend; sie bildet ein Lakton, analog der Milchsäure, und liefert bei der trockenen Destillation wesentlich ihr Anhydrid, aber nur wenig Fumar- und Maleinsäure. Das normale Kalksalz der l-Apfelsäure scheidet sich beim Kochen kristallinisch ab und löst sich beim Abkühlen nicht wieder auf, während das normale Kalksalz der Crassulaceenapfelsäure beim Kochen amorph ausfällt und sich beim Erkalten wieder leicht löst. Mit JH reduziert, liefert die Crassulaceensäure Bernsteinsäure, hat also eine normale Kohlenstoffkette; doch ist sie nach ABERSON von allen drei bekannten Apfelsäuren verschieden und als Stereoisomeres derselben aufzufassen. ABERSON stellt folgende Schemata auf, welche erklären würden, daß die Crassulaceensäure bei der trockenen Destillation hauptsächlich Anhydrid, die Sorbussäure hingegen hauptsächlich Malein- und Fumarsäure liefert:

1) E. BOTH, Just bot. Jahresber., 1890, Bd. II, p. 429. — 2) MACAIRE-PRINSEP, Berzelius' Jahresber., Bd. XI, p. 246 (1832); Th. v. GROTHUSS, Schweigg. Journ., Bd. XI, p. 281 (1814). — 3) E. SCHMIDT, Arch. Pharm. (3), Bd. XXIV, p. 535. — 4) E. BELZUNG, Journ. de Bot., Tome VII, p. 221 (1893). — 5) G. J. BREMER, Ber. chem. Ges., Bd. VIII, p. 861 (1875). Über die isomeren Apfelsäuren: ANSCHÜTZ, Ber. chem. Ges., Bd. XVII, p. 1949 (1885); VAN T'HOFF, ibid., p. 2170, 2713. — 6) AD. MAYER, Landw. Versuchst., Bd. XXI, p. 298 (1878). — 7) AUBERT, Rev. gén. Bot., Tome II, p. 369 (1890). — 8) J. H. ABERSON, Ber. chem. Ges., Bd. XXXI, p. 1432 (1898).

Crassulaceenapfelsäure:



l-Apfelsäure:



Man gewinnt die Crassulaceensäure am besten aus *Echeveria secunda glauca* und *Sedum purpurascens*. Nach G. KRAUS¹⁾ können die Crassulaceenblätter 25—50 Proz. ihres Trockengewichtes an apfelsaurem Kalk enthalten.

Es wurde an anderer Stelle (Bd. I, p. 427) ausgeführt, daß die Crassulaceen nachts oder bei Verdunklung ihren Apfelsäuregehalt vermehren, und auch dargelegt, welche Bedeutung dieser Prozeß für die Kohlensäureassimilation dieser Pflanzen besitzt. MAYER²⁾ hat gezeigt, daß die nächtlich gespeicherte Säure auch im CO₂-freien Raum bei Belichtung verschwindet, unter Bildung von Zucker und Stärke. Getötete Blätter zeigen nicht die energische Säureverminderung der lebenden Blätter. MAYER³⁾ hat auch die Reduktion der Crassulaceensäure selbst durch Licht geprüft.

DE VRIES⁴⁾ fand die in der Nacht sich anhäufende Säurequantität für je 10 g Blattsubstanz bei *Echeveria metallica* bis 55 mg, bei *Rochea falcata* bis 44 mg. 1 g Blattsubstanz kann in einer Nacht 2—5 mg Apfelsäure bilden und sie tagsüber wieder verlieren. Zur nächtlichen Ansäuerung ist vorübergehende Belichtung durchaus nötig. Anhaltend verdunkelte Pflanzen zeigen stetige Abnahme der Säure. Doch reicht schon schwaches Licht in der Minimaldauer von 3 Stunden aus, um in der folgenden Nacht nachweisbare Säurebildung hervorzurufen. Höhere Temperatur fördert die Säurezunahme der Pflanzen im Dunklen stark, ebenso auch die Säureabnahme im Sonnenlicht, wozu der beschleunigende Einfluß des letzteren hinzukommt. Hierüber sind auch die ausführlichen Untersuchungen von KRAUS zu vergleichen, in denen jedoch der unzutreffende Standpunkt eingenommen wird, daß die Säure bei ihrer Abnahme im Lichte zu Kohlenhydraten reduziert werde; doch sind hier bemerkenswerte biologische Gesichtspunkte bezüglich der Bedeutung dieser interessanten Stoffwechselprozesse für die xerophytischen succulenten Gewächse entwickelt.

Über diese Prozesse sind ferner die Arbeiten von AUBERT⁵⁾ zu vergleichen, wo auch Bestimmungsmethoden zu ersehen sind. Apfelsäure reduziert in schwach alkalischer oder neutraler Lösung beim

1) G. KRAUS, Abhandl. naturforsch. Ges. Halle, Bd. XVI, p. 393 (1886). — 2) A. MAYER, Landw. Versuchst., Bd. XXX, p. 217 (1884). — 3) MAYER, *ibid.* Bd. LI, p. 336 (1900). — 4) H. DE VRIES, Bot. Ztg., 1884, p. 337; Mededeel. kgl. Akad. Amsterdam, 1884; Just bot. Jahresber., 1884, Bd. I, p. 65. — 5) E. AUBERT, Rev. gén. Bot., Tome II, p. 369 (1890); Bull. soc. bot., Tome XXXVII, p. 135 (1890); A. GIRARD u. LINDET, Bull. soc. chim. (3), Tome XIX, p. 585 (1898).

Kochen Palladiumchlorid: 1 g Apfelsäure = 0,294 g Pd. Auch dieses Verhalten wird zur Bestimmung der Apfelsäure benutzt [HILGER¹⁾].

Erwähnt sei, daß nach LIETZENMAYER²⁾ wahrscheinlich auch die Apfelsäure aus den Blättern von *Chelidonium majus* nicht mit l-Apfelsäure identisch sein dürfte. Weitere Untersuchungen hierüber stehen noch aus.

Die Weinsäure ist wohl die älteste bekannte Pflanzensäure, doch wurde sie in reinem Zustande erst 1769 durch SCHEELE aus Weinstein hergestellt. Sie gehört, wie die Apfelsäure, zu den allerverbreitetsten Pflanzensäuren, ist in einer außerordentlich großen Zahl von Phanerogamen nachgewiesen, worüber in dem ausführlichen Literaturverzeichnis von HUSEMANN und HILGER³⁾ nachzusehen ist.

Weinsäure fehlt auch den Pilzen nicht; FRITSCH wies die Weinsäure in *Cantharellus cibarius* nach. SALKOWSKI fand Weinsäure bei Flechten: *Zeorina sordida* und *Usnea barbata*. Von Farnpflanzen sei *Lycopodium complanatum* als Weinsäure enthaltend angeführt.

Weinsäure führt die Pulpa einiger Leguminosenfrüchte: *Dalium nitidum* nach HECKEL und SCHLAGDENHAUFFEN⁴⁾; *Tamarindus indica* neben Apfel- und Zitronensäure [K. MÜLLER⁵⁾]. Zu ihrem Vorkommen in den Beeren von *Vitis* sind die Angaben von ORDONNEAU⁶⁾ zu vergleichen; in den Blättern von *Vitis vinifera* fand PETIT⁷⁾ 13–16 g Weinsäure auf 1000 g Material. Im Rübensafte wies LIPPMANN die Weinsäure nach. Nach NAYLOR und CHAPLIN findet sie sich auch in der Wurzel von *Evonymus europaea*.

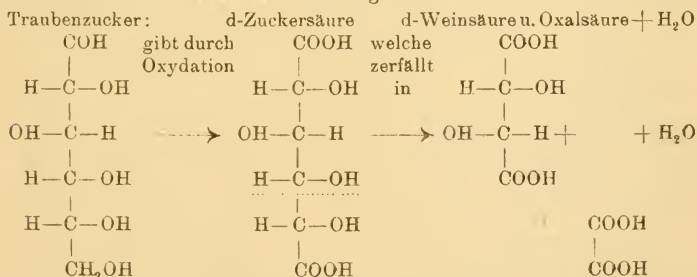
Zum Nachweise der Weinsäure neben Oxalsäure sind Angaben von FRESENIUS und PALLADINI⁸⁾ vorhanden. Fällt man in neutraler Lösung mit CaCl_2 , so wird mit dem Oxalat stets auch Tartrat mitgefällt, ebenso wenn man mit Essigsäure vorher angesäuert hat. Silbernitrat fällt Oxalsäure unvollständig und fällt Weinsäure stets mit aus. Will man beide Säuren nebeneinander nachweisen, so versetzt man die höchstens 1-proz. Lösung der Substanz mit Silbernitrat; entsteht sofort ein Niederschlag, so ist Oxalsäure zugegen. Im Filtrate sucht man die Weinsäure (eventuell auch im Niederschlage nach vorhergehender Zerlegung mit H_2S) mit dem Reagens von MOHLER⁹⁾: beim Erwärmen von Weinsäure oder weinsaurem Salz mit 1 ccm einer 1-proz. Lösung von Resorcin in konzentrierter Schwefelsäure auf 125° entsteht eine violettrote Färbung. Ferner geben Weinsäure und ihre Alkalisalze mit Eisenvitriol, etwas Wasserstoffperoxyd und überschüssigem Alkali eine Violett-färbung [FENTON¹⁰⁾]. Eine blauviolette Reaktion entsteht beim Zufügen von Luteokobaltchlorid und Natronlauge zu Weinsäurelösungen [BRAUN¹¹⁾]. Wenn man Weinsäurelösung unter Zufügen von Mennige kocht und dann das gleiche Volumen 20-proz. Rhodankalilösung zufügt, so entsteht

1) A. HILGER, Zeitschr. Untersuch. Nahr.- u. Genußmittel, Bd. IV, p. 49 (1901); Chem. Centr., 1900, Bd. II, p. 597. — 2) O. LIETZENMAYER, Dissert. Erlangen, 1878. — 3) HUSEMANN-HILGER, Pflanzenstoffe, 2. Aufl., p. 202. — 4) HECKEL u. SCHLAGDENHAUFFEN, Journ. pharm. chim., Tome XIX, p. 11 (1889). — 5) K. MÜLLER, Arch. Pharm., Bd. CCXXI, p. 42 (1883). — 6) ORDONNEAU, Bull. soc. chim. (3), Tome VI, p. 261. — 7) A. PETIT, Ber. chem. Ges., Bd. VI, p. 1313 (1873). — 8) W. FRESENIUS, Zeitschr. analyt. Chem., Bd. XXXVIII, p. 33 (1899); M. PALLADINI, Gazz. chim. ital., Vol. XXX, p. 446 (1900). — 9) E. MOHLER, Chem. Centr., 1891, Bd. I, p. 812. Vgl. aber schon FRAUDE, Ber. chem. Ges., Bd. XIV, p. 2558. — 10) FENTON, Zeitschr. analyt. Chem., Bd. XXI, p. 123. — 11) BRAUN, ibid., Bd. VII, p. 349.

nach einiger Zeit ein Niederschlag von Bleisulfid [GANASSINI¹⁾]. Mit kaltgesättigter Kaliumbichromatlösung gibt Weinsäure eine schwarz braune Färbung, was Zitronensäure nicht tut [CAILLETET²⁾].

Das bekannte Löslichkeitsverhalten des sauren weinsäuren Kali kann man auch zur angenäherten quantitativen Bestimmung der Säure benutzen, indem man die konzentrierte Lösung mit K_2CO_3 schwach übersättigt, mit konzentrierter Zitronensäure versetzt und den Weinstein durch längeres Stehen ausfallen läßt [SCHNITZER³⁾]. 1822 fand KESTNER im rohen Weinstein die Traubensäure auf, welche GAY-LUSSAC⁴⁾ und BERZELIUS⁵⁾ als Isomeres der Weinsäure erkannte; es war dies das erste Beispiel von „Isomerie“, das man kennen lernte, und BERZELIUS, der die Benennung „isomere“ Stoffe für Substanzen gleicher Zusammensetzung und ungleicher Eigenschaften vorschlug, machte schon 1830 auf die analoge Erscheinung bei den Zuckerarten aufmerksam. PASTEUR⁶⁾ erkannte in seinen berühmten Arbeiten (1848—50), daß die Traubensäure in zwei Weinsäuren von entgegengesetztem optischen Verhalten und entgegengesetzter Hemiëdrie geschieden werden kann und entdeckte auch eine nicht spaltbare, optisch inaktive Weinsäure, die Mesoweinsäure: dies war der erste Fall einer „racemischen Substanz“, eine Benennung, die auch ihren Namen von der Traubensäure empfangen hat.

Die gewöhnliche Weinsäure der Pflanzen ist die d-Weinsäure. Da aber nach den Untersuchungen von PASTEUR im rohen Weinstein stets kleine Mengen Traubensäure gefunden werden, ist es sehr wahrscheinlich, daß schon in den Traubenbeeren eine kleine Quantität r-Weinsäure vorkommt. SCHÜTZENBERGER und JUNGFLEISCH⁷⁾ wiesen nach, daß d-Weinsäure beim Erhitzen mit Wasser auf 175° sehr leicht in Traubensäure und Mesoweinsäure übergeht. E. FISCHER⁸⁾ verdanken wir die Kenntnis der Raumformel der d-Weinsäure und des sehr wichtigen näheren Verhältnisses der d-Weinsäure zu d-Glukose. Es gelang, die Rhamnose bis zu Methyltetrose abzubauen und aus dieser durch Oxydation mit HNO_3 die d-Weinsäure darzustellen. Der Zusammenhang mit dem Traubenzucker stellt sich folgendermaßen dar:



1) D. GANASSINI, Chem. Centr., 1903, Bd. II, p. 1476. — 2) CAILLETET, Arch. Pharm., Bd. CXXIII, p. 468 (1878). — 3) SCHNITZER, Dingl. polytechn. Journ., Bd. CLXIV, p. 132. — 4) GAY-LUSSAC, Berzelius' Jahresber., Bd. VII, p. 215 (1828). — 5) BERZELIUS, Pogg. Ann., Bd. XIX, p. 305 (1830); Ann. phys. chim. (2), Tome XLVI, p. 113 (1831). — 6) L. PASTEUR, Ann. chim. phys. (3), Tome XXIII, p. 267; Tome XXIV, p. 442 (1848); Tome XXVIII, p. 56 (1850); Compt. rend., Tome XXXI, XXXVII; Pogg. Ann., Bd. LXXXII, p. 144 (1851); Bd. XC, p. 504 (1853). — 7) SCHÜTZENBERGER u. E. JUNGFLEISCH, Ber. chem. Ges., Bd. VI, p. 33 (1873). — 8) E. FISCHER, Ber. chem. Ges., Bd. XXIX, p. 1377 (1896).

Es sind daher die Spekulationen von BALLO¹⁾ über die Beziehungen zwischen Weinsäure und Zucker nicht zutreffend. Ebenso entbehren die Anschauungen von STUTZER²⁾ einer Begründung, da von keiner Pflanze bekannt ist, daß Weinsäure der Apfelsäure analog gespeichert wird, um später Kohlensäure für den Assimilationsprozeß zu liefern. Auch die Versuche von HARTLEB³⁾, wonach Spirogyren aus Weinsäure, Apfelsäure und Zitronensäure Stärke formieren sollen, sind nicht ohne kritische Nachprüfung als Fälle der direkten Umbildung von Säuren zu Zucker hinzunehmen, da aus den Säuren zunächst CO₂ gebildet werden konnte.

Die Bernsteinsäure steht sowohl zur Weinsäure und zum Traubenzucker, wie zum Asparagin, mithin zu den Eiweißhydratationsprodukten in naher chemischer Beziehung, und kann infolgedessen in mannigfacher Weise als Stoffwechselprodukt entstehen. In der Tat gehört Bernsteinsäure in kleiner Menge zu den häufigsten Befunden auf phytochemischem Gebiete.

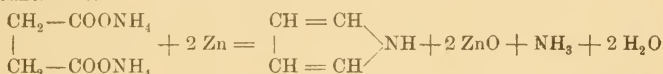
Besonders lehrreich ist das vielfach beobachtete Entstehen von Bernsteinsäure als Stoffwechselprodukt von Bakterien. Es ist nachgewiesen, daß sowohl Kohlenhydrate als Eiweißstoffe des Substrates unter Bildung von Bernsteinsäure verarbeitet werden (TEIXEIRA-MENDES, BLUMENTHAL⁴⁾), so daß wir noch keinerlei bestimmte Rückschlüsse aus dem Vorhandensein von Bernsteinsäure ziehen können. Auch die bekannte Bildung der Bernsteinsäure bei der Alkoholgärung, wobei sie zu etwa 0,4—0,7 Proz. des vergorenen Zuckers entsteht, ist ursächlich noch keineswegs aufgeklärt. Übrigens wurde in der Bierhefe selbst die Bernsteinsäure durch LOEW und NÄGELI⁵⁾ nachgewiesen. Bei anderen Pilzen fehlt die Bernsteinsäure gleichfalls nicht: im Wasserextrakte des *Polyporus officinalis* fand sie SCHMIEDER⁶⁾. CAPPOLA⁷⁾ zeigte ihr Vorkommen in Flechten, bei *Stereocaulon vesuvianum*.

Bei Phanerogamen ist Bernsteinsäure sehr verbreitet vorgefunden worden. In unreifen Traubenbeeren (BRUNNER und BRANDENBURG⁸⁾), in Stachelbeeren, Johannisbeeren, Äpfeln, Bananen, in Rheumblattstielen (BRUNNER und CHUARD⁹⁾); in den Blättern von *Atropa Belladonna* zu 0,6 Proz. (KUNZ¹⁰⁾), im Kraute von *Chelidonium majus* (SCHMIDT¹¹⁾) (die von ZWENGER beschriebene „Chelidoninsäure“ ist nach SCHMIDT nur n-Bernsteinsäure), in den Blättern von *Lactuca virosa* und *sativa* (KÖHNCKE¹²⁾) in *Artemisia Absinthium* (ZWENGER¹³⁾), in *Papaver somniferum* und *Eschscholtzia* (WALZ¹⁴⁾); ferner fand GOLDSCHMIEDT¹⁵⁾ in dem aus Rindenrissen von *Morus alba* ausfließenden Saft Calciumsuccinat, SAWA¹⁶⁾ konstatierte im Saft des Scheinstammes von *Musa* Bernsteinsäure (ohne Begleitung von Asparagin). LIPPMANN fand etwas Bein-

1) M. BALLO, Ber. chem. Ges., Bd. XXII, p. 750 (1889). — 2) A. STUTZER, Ber. chem. Ges., Bd. IX, p. 1375 (1876). — 3) R. HARTLEB, Beihefte bot. Centr., Bd. V, p. 490 (1895). — 4) J. F. TEIXEIRA-MENDES, Chem. Centr., 1885, p. 531; F. BLUMENTHAL, Virch. Arch., Bd. CXXXVII, p. 539 (1894). — 5) O. LOEW u. NÄGELI, Sitz.-Ber. Münch. Akad., 4. Mai 1878. — 6) SCHMIEDER, Arch. Pharm., Bd. CCXXIV. — 7) CAPPOLA, Ber. chem. Ges., Bd. XIII, p. 578 (1880). — 8) H. BRUNNER u. R. BRANDENBURG, Ber. chem. Ges., Bd. IX, p. 982 (1876). — 9) BRUNNER u. E. CHUARD, Ber. chem. Ges., Bd. XIX, p. 595 (1886). — 10) H. KUNZ, Arch. Pharm. (3), Bd. XXIII, p. 721. — 11) E. SCHMIDT, Arch. Pharm. (3), Bd. XXIV, p. 531 (1886). — 12) KÖHNCKE, Arch. Pharm. (2), Bd. XXXIX, p. 153. — 13) ZWENGER, Lieb. Ann., Bd. XLVIII, p. 122. — 14) WALZ, Neues Jahrbuch Pharm., Bd. XV, p. 22. — 15) G. GOLDSCHMIEDT, Sitz.-Ber. Wien. Akad., Bd. LXXXV (II), p. 265 (1882). — 16) S. SAWA, Chem. Centr., 1902, Bd. II, p. 383.

steinsäure im Saft der Zuckerrübe. Die Bedeutung dieser Befunde, die sich wahrscheinlich außerordentlich vermehren lassen werden, ist noch nicht bekannt.

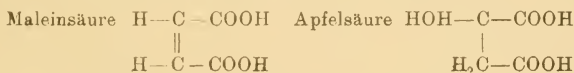
Zum Nachweise der Bernsteinsäure bediente man sich meist der Fällung mit Eisensalzen und Aluminiumsalzen (das Eisen- und Tonerdesalz der Bernsteinsäure sind unlöslich) [MACAGNO¹⁾] oder der Fällung mit kochendem Baryumchlorid, welches Bernsteinsäure vollständig ausfällt [SCHMITT, HIEPE²⁾], oder der Herstellung des charakteristischen Bleisalzes. Doch ist es empfehlenswert, die kleinen Substanzmengen, die bei biochemischen Untersuchungen auf Bernsteinsäure meist nur zur Verfügung stehen, nach NEUBERGS Vorschlag³⁾ mit Hilfe der Überführung in Pyrrol bei Behandlung von ammoniakalischen Bernsteinsäurelösungen mit Zinkstaub vorzugehen. Die Pyrroldämpfe werden mit Hilfe eines mit Salzsäure befeuchteten Holzspanes nachgewiesen. Die Reaktion ist:



Die Fumarsäure hängt in ihrer Entstehung innig mit Bernsteinsäure und Apfelsäure zusammen, und ist wie diese Säuren ein häufig gebildetes Produkt des pflanzlichen Stoffwechsels. Aus Bernsteinsäure entsteht Fumarsäure durch Wasserstoffaddition, aus Apfelsäure entsteht sie sehr leicht beim Erhitzen dieser Säure auf 150°. Durch Oxydation geht Fumarsäure in Traubensäure über. Ihr Zusammenhang mit der Apfelsäure in der „bevorzugten Konfiguration“ (WISLICENUS) ist folgender:



Die stereoisomere Maleinsäure steht zu der „weniger bevorzugten Konfiguration“ der Apfelsäure, aus der sie bei höherer Temperatur gleichfalls reichlich entsteht, in der analogen Beziehung:



Maleinsäure ist als pflanzliches Stoffwechselprodukt nicht bekannt.

Fumarsäure ist bei Hymenomyceten, Tubraceen, Helvellaceen, Pezizaceen sehr verbreitet, meist als Kalisalz⁴⁾. BOLLEY⁵⁾ wies nach, daß BRACONNOTS „Boletsäure“ mit Fumarsäure identisch ist. PFAFF⁶⁾ fand Fumarsäure in *Cetraria islandica*. Unter den Phanerogamen sind die Papaveraceen durch ihren Gehalt an Fumarsäure bekannt. DEMARÇAY⁷⁾ gewann sie aus *Fumaria officinalis*, in welcher sie von WINCKLER⁸⁾ zuerst nachgewiesen wurde, PROBST⁹⁾ aus *Glaucium luteum*,

1) J. MACAGNO, Ber. chem. Ges., Bd. VIII, p. 257 (1875). — 2) SCHMITT, HIEPE, Zeitschr. analyt. Chem., Bd. XXI, p. 536. — 3) C. NEUBERG, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXI, p. 574 (1900). — 4) Literatur über Vorkommen von Fumarsäure bei Pilzen: RIEGEL, Jahrb. prakt. Pharm., Bd. VII, p. 222; SCHRADER, Schweigg. Journ., Bd. III, p. 380; BLEY, N. Tr., XXV, p. 219; RIEGEL, Jahrb. prakt. Chem., Bd. XII, p. 168; DESSAIGNES, Compt. rend., Tome XXXVII, p. 382. — 5) P. BOLLEY, Lieb. Ann., Bd. LXXXVI, p. 44 (1853). — 6) PFAFF, Berzelius' Jahresber., Bd. VII, p. 216 (1826). — 7) H. DEMARÇAY, Ann. chim. phys. (2), Tome LVI, p. 429 (1834). — 8) WINCKLER, Lieb. Ann., Bd. IV, p. 230 (1833). — 9) PROBST, Lieb. Ann., Bd. XXXI, p. 241.

WICKE¹⁾ aus Corydalisarten. Hier scheint sie sich an Stelle der Apfelsäure vorzufinden.

Fumarsäure bildet wie die Bernsteinsäure ein unlösliches Eisensalz. Vielleicht dürfte sich die NEUBERGSche Probe auf Bernsteinsäure auch auf Fumarsäure anwenden lassen. Über die übrigen Säuren der Bernsteinsäuregruppe besitzen wir nur geringe Kenntnisse in pflanzenbiochemischer Hinsicht. LIPPMANN²⁾ gewann aus der Rübenmelasse Oxyglutarsäure und zwar α -Oxyglutarsäure, später aus dem Rübensaften Glutarsäure und die homologe Adipinsäure.

Der chemische Ausgangspunkt der dreibasischen Gruppe der Zitronensäure ist die Tricarallylsäure; die Zitronensäure ist jedoch die am weitesten verbreitete Säure dieser Gruppe. Man unterschied sie schon in den ältesten Zeiten von Weinsäure und Kleesäure, und lernte sie bald außer ihrem Vorkommen in Citrusfrüchten von einer größeren Zahl von Pflanzen aus verschiedenen Organen kennen. ADET³⁾ fand sie in der Ananasfrucht, VAUQUELIN und FOURCROY⁴⁾ wiesen zitronensauren Kalk in *Allium Cepa*, später VOGEL⁵⁾ auch in der Zwiebel von *Urginea maritima* nach. Rein dargestellt wurde sie 1784 durch SCHEELE aus Zitronensaft, und SCHEELE fand sie in zahlreichen anderen Früchten auf. Sie ist eine der allerverbreitetsten Pflanzensäuren. Im Fruchtkörper von Hutpilzen wird Zitronensäure durchaus nicht selten gefunden [DESSAIGNES, LÉFORT⁶⁾]; der letztgenannte Autor wies sie auch in *Tuber cibarium* nach.

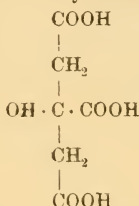
Von großer Bedeutung war die Beobachtung WEHMERS⁷⁾, daß eine Reihe von Schimmelpilzen, auf Zuckerlösung gezogen, reichlich Zitronensäure produzieren, ähnlich wie andere Pilze Oxalsäure. Als Zitronensäurebildner erkannte WEHMER *Mucor pyriformis*, *Penicillium luteum* und endlich die von ihm neu entdeckten *Citromyces glaber* und *Pfefferianus*. Vielleicht hat hier die Zitronensäureentstehung eine ähnliche biochemische Bedeutung, wie die Bildung von Oxalsäure durch *Aspergillus niger* und *Penicillium glaucum*.

Aus den erwähnten Arbeiten WEHMERS kann auch ersehen werden, inwiefern bei Raphiden und anderen kristallinischen Ablagerungen in Pflanzen die Möglichkeit vorliegt, daß es sich um Kalceitrat und nicht in allen Fällen um Oxalat handelt. In Zitronen steigt der Säuregehalt des Saftes auf 7—9 Proz. Zitronensäure; andere Säuren sind hier nur in sehr kleiner Menge zugegen. 1000 kg guter Zitronen geben etwa 55 kg Zitronensäure, 1000 kg Johannisbeeren etwa 7,5—10 kg. 1 Liter des Saftes unreifer Morusfrüchte enthält 26,85 g Zitronensäure [WRIGHT und PATTERSON⁸⁾]. Zitronensäure ist sodann enthalten in den Früchten von *Fragaria* [PARIS⁹⁾], von *Solanum Lycopersicum* [BOTH, BRIOSI und GIGLI¹⁰⁾], in den Beeren von *Rhus aromatica* neben Apfelsäure und Oxal-

1) W. WICKE, Lieb. Ann., Bd. LXXXVII, p. 225 (1853). — 2) O. v. LIPPMANN, Ber. chem. Ges., Bd. XV, p. 1156 (1882). — 3) P. A. ADET, Ann. chim., Tome XXV; Crells Ann., 1800, Bd. II, p. 191. — 4) FOURCROY u. VAUQUELIN, Ann. de chim., Tome LXV, p. 161 (1808). — 5) VOGEL, Schweigg. Journ., Bd. VI, p. 101 (1812). — 6) DESSAIGNES, Compt. rend., Tome XXXVII, p. 782; LÉFORT, Journ. pharm. chim. (3), Tome XXIX, p. 190; Tome XXXI, p. 440. — 7) C. WEHMER, Beiträge zur Kenntnis einheim. Pilze, Heft I (1893); Ber. bot. Ges., Bd. XI, p. 333 (1893); Chem.-Ztg., 1897, p. 1022; P. MAZE u. A. PERRIER, Annu. Inst. Pasteur, Tome XVIII, p. 553 (1904). — 8) WRIGHT u. PATTERSON, Ber. chem. Ges., Bd. XI, p. 152 (1878). — 9) G. PARIS, Chem. Centr., 1902, Bd. I, p. 1114. — 10) BOTH, Just bot. Jahresber., 1890, Bd. II, p. 429; G. BRIOSI u. T. GIGLI, Chem. Centr., 1890, Bd. II, p. 10.

säure [CLAASSEN¹⁾], in den Beeren von *Vaccinium Myrtillus* [VOGEL²⁾], *Vitis Idaea*, *Oxycoccus* [nach KOSSOWITSCH³⁾ etwa 2,5 Proz.] *macrocarpum* [PRESCOTT, FERDINAND⁴⁾]; sodann in den Blättern von *Nicotiana* [GOUPIL⁵⁾], von *Cephalanthus occidentalis* [CLAASSEN⁶⁾], von *Plantago* [ROSENBAUM⁷⁾], von *Chelidonium* (HAITINGER); Magnesiumcitrat findet sich im Saft der Zuckerhirse vor [OMA CARR⁸⁾], Zitronensäure im Zuckerrohr [SHOREY⁹⁾]; auch die Zuckerrübe enthält Zitronensäure [BEHR¹⁰⁾], desgleichen die Wurzel von *Evonymus europaea* (NAYLOR und CHAPLIN). In verschiedenen Leguminosensamen: *Faba*, *Vicia sativa*, *Pisum*, *Phaseolus* fand RITTHAUSEN¹¹⁾ Zitronensäure, in Lupinensamen BELZUNG¹²⁾.

Die Zitronensäure ist eine Oxytricarbaldehydsäure:



Ein chemischer Zusammenhang mit dem Traubenzucker ist von ihr nicht erweisbar. SABANIN und LASKOWSKY¹³⁾ fanden, daß zitronensäurehaltige Fruchtsäfte mit Ammoniak in geschlossenen Röhrchen einige Stunden auf 120° erhitzt, und dann an der Luft geöffnet stehend blaugrün gefärbte Produkte liefern. MANN¹⁴⁾ ließ etwa gleiche Gewichtsteile Zitronensäure und Glycerin zum Trocknen eindampfen und kochte die Masse mit Ammoniak; nach Entfernung des überschüssigen NH₃ gibt Wasserstoffperoxyd damit eine intensiv grüne Färbung. Auch Salpetersäure erzeugt diese Reaktion, welche aber hier in Dunkelblau übergeht. Beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure oder Oxydation gibt Zitronensäure Acetondikarbonsäure und CO. Darauf beruhen einige für Zitronensäure empfohlene Reaktionen. STAHR¹⁵⁾ oxydiert Zitronensäure mit KMnO₄ und setzt etwas Bromwasser zu: es entsteht ein Niederschlag von Bromoform. DENIGES¹⁶⁾ schlug vor, die zu prüfende Lösung mit Quecksilbersulfatlösung und KMnO₄ zu versetzen; die Flüssigkeit wird dann entfärbt und gibt einen Niederschlag, welcher auf der Fällbarkeit der Acetondikarbonsäure mit HgSO₄ beruht. Nach SPICA und MERK¹⁷⁾ wendet man Erwärmen der zitronensäurehaltigen Lösung mit

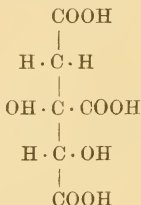
1) CLAASSEN, Just bot. Jahresber., 1890, Bd. II, p. 300. — 2) VOGEL, Schweigg. Journ., Bd. XX, p. 412 (1817). — 3) P. KOSSOWITSCH, Ber. chem. Ges., Bd. XX, Ref. p. 549 (1887). Schon durch SCHEELE: Crells Ann., Bd. X, p. 291 entdeckt! J. APARIN, Chem. Centr., 1903, Bd. II, p. 1450. — 4) PRESCOTT, Just bot. Jahresber., 1878, Bd. I, p. 251; FERDINAND, ibid., 1880, Bd. I, p. 385. — 5) E. GOUPIL, Ann. chim. phys. (3), Tome XVII, p. 503 (1846). — 6) E. CLAASSEN, Chem. Centr., 1890, Bd. II, p. 326. — 7) ROSENBAUM, Just bot. Jahresber., 1886, Bd. I, p. 232. — 8) OMA CARR, Chem. Centr., 1893, Bd. II, p. 499. — 9) SHOREY, Just bot. Jahresber., 1894, Bd. I, p. 442. — 10) A. BEHR, Ber. chem. Ges., Bd. X, p. 351 (1877). — 11) RITTHAUSEN, Journ. prakt. Chem., Bd. XXIX, p. 357 (1884). — 12) BELZUNG, Journ. de Bot., Tome VIII, p. 213; Tome V, p. 25 (1891). — 13) A. SABANIN u. LASKOWSKY, Zeitschr. analyt. Chem., Bd. XVII, p. 73 (1878). — 14) C. MANN, Zeitschr. analyt. Chem., Bd. XXIV, p. 201 (1885). — 15) STAHR, Chem. Centr., 1895, Bd. II, p. 418. — 16) G. DENIGES, Hygien. Rundschau, 1900, p. 1156; Compt. rend., Tome CXXVIII, p. 680 (1899). — 17) B. MERK, Chem. Centr., 1903, Bd. II, p. 1396; SPICA, Gazz. chim. ital., Vol. XXXI (II), p. 61 (1901).

Schwefelsäure an, verdünnt mit Wasser, macht alkalisch und setzt Nitroprussidnatrium, das bekannte Acetonreagens, zu. MÖSSLINGER¹⁾ benützte zum Zitronensäurenachweis im Weine Bleiacetat in gesättigter Lösung. Zitronensäure gibt hiermit einen Niederschlag oder eine Trübung, welche beim Erwärmen verschwindet und beim Erkalten wiederkehrt. Ist gleichzeitig viel Apfelsäure zugegen, so versagt nach SCHINDLER²⁾ diese Probe.

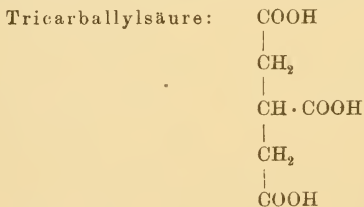
Über die Nachweisung der Zitronensäure neben Weinsäure sind die Angaben von PARIS³⁾ zu vergleichen. Zur quantitativen Zitronensäurebestimmung sei auf die Mitteilungen von WEHMER und von SPAETH⁴⁾ verwiesen.

Wässrige Zitronensäurelösungen werden durch Kalkmilch in der Kälte noch nicht gefällt, sondern erst beim Kochen. Das ausfallende Tricalciumcitrat ist in Kalilauge unlöslich. Die meisten quantitativen Methoden zur Bestimmung der Zitronensäure bedienen sich der Fällung als Kalksalz in der Siedehitze.

Oxyzitronensäure fand v. LIPPMANN⁵⁾ im Rübensaft; er gab ihr die Formel:



Die Substanz ist jedoch nicht optisch aktiv.

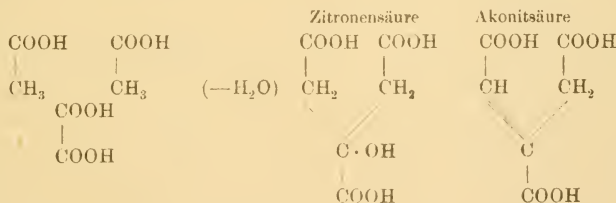


zu der die Zitronensäure als Oxyssäure gehört und welche man aus Zitronensäure durch Reduktion erhält, ist, wie man schon a priori aus ihrer nahen Verwandtschaft mit Zitronensäure schließen dürfte, ebenfalls ein im pflanzlichen Stoffwechsel entstehendes Produkt. LIPPMANN⁶⁾ wies Tricarballylsäure im Saft unreifer Runkelrüben und in den Rückständen der Rübenzuckerfabrikation nach. Dieses Vorkommen dürfte kaum ein vereinzelt sein, doch fehlen noch anderweitige Angaben.

1) MÖSSLINGER, Chem. Centr., 1899, Bd. I, p. 549. — 2) J. SCHINDLER, Chem. Centr., 1902, Bd. II, p. 1016. — 3) G. PARIS, Chem. Centr., 1901, Bd. I, p. 205; O. v. SPINDLER, Chem.-Ztg., Bd. XXVIII, p. 15 (1904). — 4) E. SPAETH, Zeitschr. Untersuch. Nahrungs- u. Genußmittel, Bd. IV, p. 529 (1901); O. v. SPINDLER, Chemik.-Ztg., Bd. XXVII, p. 1263 (1903). — 5) E. O. v. LIPPMANN, Ber. chem. Ges., Bd. XVI, p. 1078 (1883). — 6) v. LIPPMANN, Ber. chem. Ges., Bd. XI, p. 707 (1878); Bd. XII, p. 1649 (1879).

Die mit der Tricarballysäure nächstverwandte ungesättigte Akonitsäure: $\text{COOH}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{COOH})=\text{CH}-\text{COOH}$ kann aus Zitronensäure durch Wasserentziehung leicht erhalten werden¹⁾, und geht andererseits durch Wasserstoffaddition in Tricarballysäure über. Ihr Vorkommen ist in verschiedenen Pflanzengruppen sichergestellt, und vielleicht begleitet sie in kleiner Menge die Zitronensäure häufiger, als bisher bekannt ist. Sie erhielt ihre Benennung von dem ersten Fundorte, den Knollen und den Blättern verschiedener Aconitumarten [BRACONNOT, BENNERSCHIEDT²⁾]; WICKE³⁾ wies die Säure auch in Delphinium Consolida nach. Sodann sind Adonisarten, besonders *A. vernalis* als Akonitsäure enthaltend bekannt [LINDEROS, TRAPANI, ORLOW⁴⁾]. Im Saft der Zuckerrübe wies LIPPMANN⁵⁾ Akonitsäure nach. Die Säure ist sodann auch angegeben als vorkommend im Zuckerrohrsaft und Kolonialzucker [BEHR⁶⁾], sowie im Saft von *Sorghum saccharatum* [PARSONS⁷⁾]. Die „Achilleasäure“ ist nach HLASIWETZ⁸⁾ nichts anderes als Akonitsäure. Ebenso konnte BAUP⁹⁾ die von BRACONNOT aus *Equisetum* isolierte „Equisetsäure“ mit Akonitsäure identifizieren.

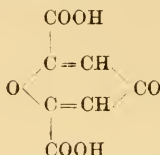
Zum Unterschiede von Zitronensäure ist die Akonitsäure in Äther leicht löslich. Auch in biochemischer Hinsicht bemerkenswert ist die Synthese der Akonitsäure aus Essigsäure und Oxalsäure, welche CLAISEN und HORI¹⁰⁾ unter Benützung des Oxalessigäthers gelungen ist. Beim Stehen mit Kaliumacetat kondensiert sich der Oxalessigäther schon bei gewöhnlicher Temperatur zu Akonitoxaläther. Den Zusammenhang in dieser Reaktion kann man sich durch folgendes Schema verständlich machen:



An die Gruppe der Zitronensäure sei die Chelidonsäure angereiht, $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_6$, welche durch PROBST¹¹⁾ in den Blättern von *Chelidonium majus* neben viel Apfelsäure und Bernsteinsäure aufgefunden worden ist. In neuerer Zeit ergab sich das Vorkommen der Chelidonsäure auch in *Veratrum*, indem E. SCHMIDT¹²⁾ nachwies, daß die vom *Veratrum* rhizom angegebene „Yervasäure“ nichts anderes als Chelidonsäure ist.

1) Vgl. ANSCHÜTZ u. KLINGEMANN, Ber. chem. Ges., Bd. XVIII, p. 1953 (1885). — 2) H. BRACONNOT, Ann. chim., Tome LXV, p. 277 (1808); BENNERSCHIEDT, Berzelius' Jahresber., Bd. X, p. 189 (1831); v. WASOWIC, Arch. Pharm., Bd. XI, p. 193 (1879). — 3) W. WICKE, Lieb. Ann., Bd. XC, p. 98 (1854). — 4) F. LINDEROS, Lieb. Ann., Bd. CLXXXII, p. 365; Ber. chem. Ges., Bd. IX, p. 1441 (1876); N. ORLOW, Chem. Centr., 1895, Bd. I, p. 202; P. TRAPANI, Biochem. Centr., 1903, Ref. 442. — 5) v. LIPPMANN, Ber. chem. Ges., Bd. XII, p. 1649 (1879). — 6) A. BEHR, Ber. chem. Ges., Bd. X, p. 351 (1877). — 7) H. B. PARSONS, Ber. chem. Ges., Bd. XV, p. 1763 (1882). — 8) HLASIWETZ, Wien. Akad., Bd. XXIV, p. 268 (1857). — 9) S. BAUP, Ann. chim. phys. (3), Tome XXX, p. 312 (1850). — 10) L. CLAISEN u. E. HORI, Ber. chem. Ges., Bd. XXIV, p. 120 (1891). — 11) PROBST, Lieb. Ann., Bd. XXIX, p. 116 (1838). Später: LERCH, ibid., Bd. LVII, p. 273 (1846); O. LIETZENMAYER, Dissert. Erlangen, 1878. — 12) E. SCHMIDT, Arch. Pharm., Bd. CCXXIV, p. 513 (1886).

Über die Natur der Chelidonsäure haben die Untersuchungen von HAITINGER und LIEBEN¹⁾ Licht verbreitet. Chelidonsäure zerfällt beim Kochen mit Alkalien unter Wasseraufnahme in Aceton und Oxalsäure. Mit Ammoniak ergibt sie Ammonchelidonsäure, die, mit Zinkstaub reduziert, Pyridin liefert. Infolgedessen wird der Chelidonsäure die Konstitutionsformel:



zugeteilt. Sie enthält einen sechsgliedrigen sauerstoffhaltigen Ring und ist den Dikarbonsäuren des Pyrons zuzurechnen. CLAISEN²⁾ stellte Chelidonsäure synthetisch dar durch Erwärmen von Acetondioxaläther mit rauchender Salzsäure.

Die einbasischen Oxsäuren sind bisher als Produkte des pflanzlichen Stoffwechsels nicht allzu oft nachgewiesen worden, und manche Befunde bedürfen noch der Bestätigung.

Glykolsäure kommt nach SHOREY³⁾ reichlich im Zuckerrohr vor, und es ist diesem Autor zufolge nicht unmöglich, daß die Apfelsäure und Akonitsäure, die im Zuckerrohre angezeigt worden sind, lediglich nicht richtig erkannte Glykolsäure waren. SHOREY stellte auch fest, daß die bei Phanerogamen erst sehr selten nachgewiesene Aminoessigsäure im Saccharumstamme vorkommt.

Glykolsäure ist ferner durch ERLÉNMEYER und HOSTER⁴⁾ für unreife Vitisbeeren angegeben worden, für die Blätter von Ampelopsis durch GORUP BESANEZ⁵⁾. Bei der Reife schwindet aus den Traubenbeeren die Glykolsäure [BRUNNER und BRANDENBURG⁶⁾]. Vielleicht ist in biochemischer Hinsicht zu beachten, daß Glykolsäure aus Glycerin bei der Oxydation in alkalischer Lösung mit Silberoxyd in guter Ausbeute erhalten wird. Eine Vorschrift, auf diesem Wege Glykolsäure zu erhalten, stammt von KILIANI⁷⁾. Erwähnt sei schließlich, daß LIPPMANN die Anwesenheit von Glykolsäure im Saft der Zuckerrübe erwiesen hat.

Bezüglich der Milchsäure hat die Entstehung dieser Säure durch Zuckerspaltung ohne Sauerstoffaufnahme, wie sie in der Milchsäuregärung durch zahlreiche aerobe und anaerobe Bakterien vorliegt, bereits in Bd. I ihre Würdigung gefunden (p. 263). Es ist noch unbekannt, ob die Milchsäure in bakteriellen Stoffwechselvorgängen auch auf anderem Wege entstehen kann; ausgeschlossen ist es nicht, daß sie als Produkt von Oxydation oder Ammoniakabspaltung in geringer Menge hier und da auftreten könnte. Von höheren Pilzen ist überhaupt keine Bildung von Milchsäure im Stoffwechsel sicher bekannt geworden. Die älteren Angaben von SCHOONBRODT für das Mutterkorn, und für *Helvella esculenta* von SCHRADER⁸⁾ sind jedenfalls sehr zweifelhaft. Daß bei Phanerogamen

1) L. HAITINGER u. LIEBEN, Ber. chem. Ges., Bd. XVI, p. 1259 (1883); Monatshefte Chem., Bd. 11, p. 485 (1881); Bd. VI, p. 279, 339 (1885). — 2) L. CLAISEN, Ber. chem. Ges., Bd. XXIV, p. 111 (1891). — 3) SHOREY, Journ. Amer. chem. soc., Vol. XXI, p. 45 (1898). — 4) ERLÉNMEYER u. HOSTER, Zeitschr. Chem. Pharm., Bd. VII, p. 212. — 5) GORUP BESANEZ, Lieb. Ann., Bd. CLXI, p. 229. — 6) H. BRUNNER u. BRANDENBURG, Ber. chem. Ges., Bd. IX, p. 982 (1876). — 7) KILIANI, Ber. chem. Ges., Bd. XVI, p. 2414 (1883). — 8) SCHRADER, Schweigg. Journ., Bd. III, p. 389.

Milchsäure als Stoffwechselprodukt entstehen kann, ist angesichts des reichlichen Auftretens von Milchsäure im tierischen Stoffwechsel nicht als ausgeschlossen zu betrachten, doch sind die wenigen vorliegenden Beobachtungen hierüber unbestätigt und vereinzelt geblieben. DOTT¹⁾ gab vor längerer Zeit an, daß im Wasserextrakte von Weidenrinde inaktive Milchsäure nachzuweisen sei; WINDISCH²⁾ meinte sichergestellt zu haben, daß im Saft von Kartoffelknollen, in Gerste und Mais auch ohne Mikrobengärung Milchsäure gebildet werde. EYMARD³⁾ endlich behauptete, daß der Saft von *Eriobotrya japonica* milchsaures Kali enthalte. Weitere und besser sichergestellte Angaben liegen aber nicht vor. Vielleicht tritt Milchsäure als Zwischenprodukt bei der Alkoholgärung des Zuckers regelmäßig auf.

Glyoxylsäure findet sich nach den Angaben von BRUNNER und CHUARD⁴⁾ in unreifen Weinbeeren und in vielen grünen Pflanzenteilen. Bei zunehmender Reife soll die Säure aus den Früchten verschwinden. ORDONNEAU⁵⁾ hat jedoch die Existenz der Glyoxylsäure in unreifen Vitisbeeren in Zweifel gezogen, und gibt an, nur Weinsäure und Apfelsäure darin gefunden zu haben. Auch die Angabe von STOLLE⁶⁾, wonach sich in den Beeren von *Vaccinium Oxycoccus* Glyoxylsäure nachweisen lasse, ist nicht ohne Widerspruch geblieben. Doch hat LIPPMANN die Existenz der Glyoxylsäure auch noch von einem anderen Objekt, dem Saft der Zuckerrübe, angegeben. Es wird jedenfalls noch weiterer Nachforschungen bedürfen, ehe Sicheres über die Bedeutung der Glyoxylsäure im pflanzlichen Stoffwechsel berichtet werden kann.

Die Säuren der Essigsäurereihe sind in kleinen Mengen in den verschiedensten Pflanzen und Pflanzenorganen als häufige und regelmäßig erscheinende Stoffwechselprodukte nachgewiesen. Ihre Entstehung kann sicher in der verschiedensten Weise zustande kommen. Sehr lehrreich sind hierbei die Verhältnisse bei Bakterien, welche die Fettsäuren der Essigsäurereihe in mannigfaltigen Spaltungsprozessen aus Zucker und Kohlenhydraten ebensowohl wie aus Eiweißstoffen zu erzeugen vermögen. Bei den höheren Pflanzen sind auch einzelne Stoffwechselprozesse, welche zur Bildung von niedrigen oder höheren Gliedern dieser Reihe führen, kaum mit Sicherheit bekannt. Die Bildung von Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure etc. durch bakterielle Stoffwechselvorgänge ist in früheren Kapiteln über Kohlenhydratumsatz (Bd. I, Kap. XIII) und über Eiweißumsatz (Bd. II, Kap. XXX) wiederholt ausführlich gewürdigt worden und andere einschlägige Prozesse sind noch an anderer Stelle dieses Kapitels darzulegen. Hier mögen nur eine Reihe von Befunden, welche höhere Pflanzen betreffen, kurz berührt werden.

Die verschiedenen Angaben über Auffindung von Ameisensäure in Organen grüner Pflanzen sind zum größten Teile in einer Untersuchung von BERGMANN⁷⁾ zusammengestellt worden. Dieser Forscher fand selbst Ameisensäure als sehr allgemein nachweisbares Stoffwechselprodukt; über die angewendeten Methoden zum Nachweise der Säure sei auf die zitierte Arbeit selbst verwiesen. Ameisensäure fand sich in einer Reihe von Früchten: *Sapindus Saponaria*, *Tamarindus indica* [GORUP BESANEZ⁸⁾],

1) DOTT, Pharm. Journ. Tr., 1877, p. 221. — 2) W. WINDISCH, Chem. Centr., 1888, Bd. I, p. 711. — 3) EYMARD, Journ. pharm. chim. (5), Tome XXI (1890). — 4) H. BRUNNER u. E. CHUARD, Ber. chem. Ges., Bd. XIX, p. 595 (1886); Bull. soc. chim. (3), Tome XIII, p. 126 (1895). Über Glyoxylsäure: H. DEBUS, Proceed. chem. soc., Vol. XX, p. 184 (1904). — 5) CH. ORDONNEAU, Bull. soc. chim. (3), Tome VI, p. 261 (1891). — 6) F. STOLLE, Chem. Centr., 1900, Bd. II, p. 343. — 7) E. BERGMANN, Bot. Ztg., 1882, p. 731. — 8) GORUP BESANEZ, Lieb. Ann., Bd. LX, p. 369; Bd. CLXII, p. 219.

Ceratonia siliqua [REDTENBACHER¹⁾], unreifen Wachholderbeeren [ASCHOFF²⁾], unreifen Trauben [ERLENMEYER³⁾], *Gingko biloba* [BÉCHAMP⁴⁾], *Arctostaphylos Uva ursi* [SSANOTZKI⁵⁾]; in Tannennadeln und im Kraute von *Urtica* [GORUP⁶⁾], im Milchsafte von *Bassia latifolia* [HECKEL und SCHLAGDENHAUFFEN⁷⁾]; anscheinend verbreitet in Wurzelspitzen [GOEBEL, CZAPEK⁸⁾]; im Safte von *Sorghum saccharatum* [WILEY und MAXWELL⁹⁾]. BERGMANN wies weiter Ameisensäure in *Vaucheria* nach. Von Pilzen wurde das Mutterkorn als Ameisensäurehaltig angegeben [MANNASSEWITZ¹⁰⁾]. REINKE und RODEWALD¹¹⁾ fanden auch im Plasmodium von *Fuligo septica* Ameisensäure.

Die Bedeutung aller dieser Befunde ist durchaus unklar und wahrscheinlich in äußerst verschiedenen Richtungen gelegen. Die Möglichkeiten der Entstehung von Ameisensäure im Stoffwechsel existieren jedenfalls in kaum übersehbarer Zahl. So ist z. B. zu entscheiden, ob im Stoffwechsel Ameisensäure durch Kohlensäureabspaltung aus Oxalsäure entstehen kann etc., und die Darstellung von ERLENMEYER, wonach die in grünen Pflanzenteilen vorfindliche Ameisensäure ein Produkt der Reduktion der CO₂ im Sonnenlichte durch den Chlorophyllapparat darstellen soll, ist keinesfalls eine durch überzeugende Gründe nahegelegte Eventualität.

Über quantitative Ameisensäurebestimmung sei auf die Angaben von SCALA¹²⁾ und von FREYER¹³⁾ verwiesen.

Nach den Angaben von BERGMANN ist Essigsäure in ähnlicher Weise außerordentlich verbreitet wie die Ameisensäure und häufig mit dieser zusammen vorgefunden, so in den erwähnten Früchten (*Gingko*), in Milchsaft (*Bassia*, wo sie nach HECKEL mit Ameisensäure zusammen etwa $\frac{1}{2}$ Proz. des Materials bildet), ferner im Sorghumstammsaft (WILEY und MAXWELL); älteren Angaben von MIRBEL¹⁴⁾ zufolge wird sie auch frei im sauren Safte von *Cicer arietinum* gefunden; FUNKE¹⁵⁾ gab von der Wurzel der *Inula Helenium* Essigsäure an etc. In einer Reihe von Hutpilzen fand BRACONNOT Kaliumacetat. Auch Essigsäure kann in äußerst verschiedener Weise aus Kohlenhydraten, Eiweißsubstanzen und anderen Kohlenstoffverbindungen entstehen, und ist möglicherweise manchmal ein wirkliches Oxydationsprodukt, vom Äthylalkohol stammend. Sie wird oft als Ester aliphatischer und aromatischer Stoffe beobachtet; erinnert sei an das n-Hexyl- und n-Oktylacetat in *Heracleum*, sowie an die nicht seltenen Essigsäure-Borneolester. Propionsäure ist selten gefunden worden. Sie ist fraglich von den Früchten des *Gingko biloba* (BÉCHAMP); in den Blüten von *Achillea Millefolium* soll sie nach KRÄMER¹⁶⁾ vorkommen; für *Amanita muscaria* wurde sie durch BORNTÄGER¹⁷⁾ angegeben. Normalbuttersäure wies REDTENBACHER¹⁸⁾

1) REDTENBACHER, Lieb. Ann., Bd. LVII, p. 177. — 2) ASCHOFF, Arch. Pharm., Bd. XL, p. 272. — 3) ERLENMEYER, Ber. chem. Ges., Bd. X, p. 634 (1877). — 4) BÉCHAMP, Ann. chim. phys. (4), Tome I, p. 288 (1864). — 5) T. F. SSANOTZKI, Chem. Centr., 1893, Bd. II, p. 1096. — 6) GORUP BESANEZ, Journ. prakt. Chem., Bd. XLVIII, p. 191. — 7) HECKEL u. SCHLAGDENHAUFFEN, Compt. rend., T. CVII, p. 949. — 8) GOEBEL, Pflanzenbiolog. Schilderung., Bd. II (1891), p. 211; CZAPEK, Jahrb. f. wiss. Bot., Bd. XXIX, p. 336 (1896). — 9) WILEY u. MAXWELL, Amer. chem. Journ., Vol. XII, p. 216 (1890). — 10) MANNASSEWITZ, Journ. f. Pharm., 1867. — 11) REINKE u. RODEWALD, Stud. üb. d. Protopl. (1881), p. 32. — 12) A. SCALA, Chem. Centr., 1890, Bd. II, p. 566. — 13) F. FREYER, Chem.-Ztg., Bd. XIX, p. 1184 (1895). — 14) BRISSEAU-MIRBEL, Eléments de Physiol., Tome I, p. 182. — 15) FUNKE, Trommsdorffs Journ. Pharm., Bd. XVIII (1810). — 16) KRÄMER, Arch. Pharm. (2), Bd. LI, p. 18. — 17) BORNTÄGER, Neues Jahrb. d. Pharm., Bd. VIII, p. 222. — 18) REDTENBACHER, Lieb. Ann., Bd. LVII, p. 177 (1846).

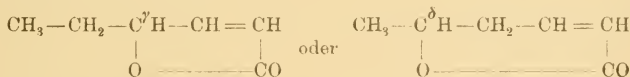
in den Früchten von *Ceratonia siliqua* nach in einer Menge von 0,6 Proz.; GORUP BESANEZ¹⁾ fand sie in alten Früchten von *Sapindus saponaria* und *Tamarindus indica*; WUNDER²⁾ gab sie an für *Anthemis nobilis*, KRÄMER³⁾ für *Tanacetum vulgare* und *Arnica montana*. Nach GRÜNZWEIG⁴⁾ ist im Johanniskraut Isobuttersäure zugegen, ebenso in *Arnica* und *Anthemis* (daselbst als Isobutylester).

Normal-Valeriansäure ist als pflanzliches Stoffwechselprodukt nicht vorgefunden worden; jedoch verschiedenfach Isovaleriansäure in Blättern und Blüten. Angaben hierüber finden sich bei HUSEMANN und HILGER⁵⁾ zusammengestellt.

Von der Capronsäure gilt Ähnliches.

Caprylsäure soll nach BÉCHAMP auch in Ginkgofrüchten vorkommen.

Von ungesättigten nicht hydroxylierten Säuren ist endlich noch der Sorbinsäure zu gedenken, welche sich in den reifen und unreifen Früchten von *Sorbus Aucuparia* findet. Die älteren Forscher [BRACONNOT, VAUQUELIN, DONOVAN u. a.⁶⁾] verwechselten häufig die reichlich im Sorbusbeerensaft vorkommende Apfelsäure mit anderen Säuren. Die Sorbinsäure $C_6H_8O_2$ wurde erst von Hofmann⁷⁾ rein abgeschieden. Sorbinsäure ist der einfachste Vertreter der Reihe einbasischer aliphatischer Säuren mit zwei Doppelbindungen: $CH_3-CH=CH-CH=CH-COOH$ und wurde bereits wiederholt synthetisch dargestellt⁸⁾. Die gleichzeitig im Vogelbeerensaft vorkommende Parasorbinsäure ist nach Doeberner⁹⁾ eine laktonartige Verbindung der Form



sie geht beim Erwärmen mit Ätzkali in die isomere Sorbinsäure über.

§ 13.

Methodische Hinweise.

Der Nachweis der verschiedenen Pflanzensäuren, welche in demselben Untersuchungsmaterial gemeinsam vorkommen, ist selbst in qualitativer Hinsicht in den meisten Fällen durchaus keine leichte Aufgabe. Die Löslichkeit der einzelnen Säuren in Äther, Alkohol etc. [Angaben hierüber lieferte BOURGOIN¹⁰⁾] ist hierzu kein brauchbares Mittel. Ein schon von ROSE¹¹⁾ (1834) studiertes wichtiges Merkmal bietet hingegen die verschiedene Löslichkeit der Kalksalze; doch genügt auch dieses zur Trennung nicht in allen Fällen.

Als Beispiel eines Trennungsganges sei das von HILGER und CROSS¹²⁾ ausgearbeitete Verfahren kurz angeführt. Man teilt vorerst

1) GORUP BESANEZ, Lieb. Ann., Bd. LXIX, p. 369. — 2) WUNDER, Journ. prakt. Chem., Bd. LXIV, p. 499. — 3) KRÄMER, Arch. Pharm. (2), Bd. LIV, p. 9. — 4) GRÜNZWEIG, Lieb. Ann., Bd. CLVIII, p. 117. — 5) HUSEMANN u. HILGER, Pflanzenstoffe, 2. Aufl., Bd. I, p. 191. — 6) BRACONNOT, Ann. chim. phys. (2), Tome VI, p. 239 (1817); VAUQUELIN, ibid., p. 337; DONOVAN, ibid. (2), Tome I, p. 281 (1816). — 7) A. W. HOFMANN, Lieb. Ann., Bd. CX, p. 129 (1859). — 8) Vgl. DOEBNER, Ber. chem. Ges., Bd. XXXIII, p. 2140 (1900); JAWORSKY u. REFORMATZKY, ibid., Bd. XXXV, p. 3633 (1902). — 9) O. DOEBNER, Ber. chem. Ges., Bd. XXVII, p. 344 (1894). — 10) E. BOURGOIN, Ann. chim. phys. (5), Tome XIII, p. 400 (1878). — 11) H. ROSE, Pogg. Ann., Bd. XXXI, p. 209 (1834). — 12) HILGER u. CROSS, Landw. Versuchst., Bd. XXXIII, p. 184 (1887).

die Kristallisation oder Lösung in zwei Teile: I. Wird mit alkoholischem Kaliumacetat und $\frac{1}{2}$ Volumen Alkohol versetzt mehrere Tage in der Kälte stehen gelassen; dabei scheidet sich der allergrößte Teil der Weinsäure als Kaliumbitartrat ab. Das Filtrat vom Bitartrat wird nun bis zur schwach sauren Reaktion durch Kalkwasser abgestumpft; hierbei fällt oxalsaurer Kalk aus. Wenn man nun vollständig neutralisiert und längere Zeit stehen läßt, so scheidet sich weinsaurer, oxalsaurer und zitronensaurer Kalk ab. Der Niederschlag wird nun 10 Minuten lang mit Kalilauge gekocht: hierbei geht das Tartrat in Lösung, Citrat und Oxalat bleiben ungelöst. Essigsäure löst vom ungelösten Rückstande nur Citrat, aber kein Oxalat. Das Filtrat vom Bleiniederschlag kann noch Bernsteinsäure enthalten, von der man die unlöslichen Fe- und Ba-Salze, sowie die NEUBERGSche Pyrrolprobe erhalten kann. II. Wird mit Ammoniak neutralisiert und bis zur beginnenden Kristallisation eingedampft. Man neutralisiert nochmals, setzt 2 Volum. Alkohol zu und läßt mehrere Tage stehen. Nun kristallisieren aus: Ammoniumtartrat, -Oxalat und -Citrat. Diese Kristallisation (A) wird in Wasser gelöst, mit Essigsäure angesäuert, und Kaliumacetat und Alkohol zugefügt. Es fällt Kaliumbitartrat aus, welches nach 2-tägigem Stehen abfiltriert wird. Das Filtrat gibt, mit etwas CaCl_2 versetzt, einen Niederschlag von oxalsaurem Kalk. Das Filtrat vom Oxalat wird nun mit Kalkwasser neutralisiert und mit dem gleichen Volumen Alkohol versetzt. Es scheidet sich zitronensaurer Kalk aus. Die Mutterlauge der Kristallisation A kann Zitronensäure und Apfelsäure enthalten. Sie wird mit Kalkwasser neutralisiert und mit Zusatz von etwas CaCl_2 gekocht: nun fällt zitronensaurer Kalk aus. Mit überschüssigem Alkohol kann endlich aus der darüberstehenden filtrierten Flüssigkeit das Kalksalz der Apfelsäure gefällt werden.

Das von AUBERT angegebene Verfahren zur Trennung der nicht flüchtigen organischen Säuren hat, wie BERG und GERBER¹⁾ dargelegt haben, mehrere Übelstände; einmal kann eine Verwechslung der Weinsäure mit Phosphorsäure unterlaufen, indem die Kalksalze beider Säuren in Essigsäure löslich und in Chlorammonium unlöslich sind; ferner kann man mittelst dieser Methode gleichzeitig Apfel- und Zitronensäure nicht nachweisen. Auch das Verfahren von DRAGGENDORFF²⁾, welches auf der schwierigeren Löslichkeit von Calciumcitrat gegenüber Calciummalat in verdünntem Alkohol basiert, ist nicht sicher. BERG und GERBER fällten den ausgepreßten filtrierten Pflanzensaft zunächst mit Bleiacetat unter Vermeidung von Überschuß. Der Bleiniederschlag wurde gewaschen und mit H_2S zerlegt. Das entbleite Filtrat vom Bleisulfid wurde eingeeengt, mit Kalkwasser bis zur leicht alkalischen Reaktion versetzt. Der hierbei entstehende Niederschlag A wird abfiltriert, mit wenig Wasser gewaschen, in Wasser suspendiert und nun Essigsäure zugefügt.

1) BERG u. GERBER, *Rev. gén. Bot.*, Bd. VIII, p. 295 (1896); *Bull. soc. chim.* (3), Tome XV, p. 1050 (1896). Löslichkeitsverhältnisse der Erdalkalitartrate: H. CANTONI u. ZACHODER, *Bull. soc. chim.* (3), Tome XXXI, p. 1121 (1904). —

2) DRAGGENDORFF, *Analyse v. Pflanzen* (1882), p. 67.

Hierbei bleibt Calciumoxalat ungelöst. Von diesem wird abfiltriert, das Filtrat eingedampft und der Rückstand 1. in einer Probe mit Hilfe der Reaktion von MOHLER (Resorcin + H_2SO_4) auf Weinsäure; 2. in einer zweiten Probe mit Molybdänsalpetersäure auf Phosphorsäure geprüft. Das kalkwasserhaltige Filtrat vom Niederschlage A wird durch Ammoniumoxalat gefällt, vom Oxalatniederschlage abfiltriert und das Filtrat auf Zitronensäure und Apfelsäure geprüft. Zum Nachweise der Zitronensäure bedienen sich die genannten Autoren der Überführung in Acetondikarbonsäure durch Erwärmen in Schwefelsäure. Sie fügten zur Untersuchungsprobe das 5—6-fache Gewicht 66-proz. H_2SO_4 zu und erwärmten 1—1½ Stunde auf 50—60°. Nach dem Abkühlen wurde vorsichtig mit dem 5—6-fachen Volumen Wasser verdünnt und mit Äther ausgeschüttelt. Der Ätherrückstand wurde mit Wasser aufgenommen und in zwei Teile geteilt; die eine Probe wurde mit FeCl_3 versetzt (violettrote Reaktion), die andere diente zur LEGALSchen Reaktion. Die Apfelsäure konnte nach der von A. BERG angegebenen Reaktion erkannt werden: Gelbfärbung mit 2 Tropfen FeCl_3 und 2 Tropfen HCl . Diese Reaktion geben zwar Weinsäure und Zitronensäure ebenfalls. Behandelt man aber die Ammonsalze dieser Säuren mit 95-proz. Alkohol oder die festen Säuren mit alkoholischem NH_3 , so geht nur das Malat in Lösung, während Citrat und Tartrat unlöslich sind. Mit dem Rückstande der alkoholischen Lösung kann die BERGSche Probe auf Apfelsäure angestellt werden.

BERG und GERBER fanden auf diese Weise, daß *Mesembryanthemum cristallinum* viel Zitronensäure, Oxalsäure, Apfelsäure und Phosphorsäure enthält. *M. edule* führt Zitronensäure und Apfelsäure, aber keine Oxalsäure. *M. linguiforme* enthält nur Apfelsäure reichlich, von den anderen Säuren wenig. In *M. perfoliatum* herrscht die Zitronensäure vor. Demnach ist die Angabe von AUBERT, wonach die einzige Säure der *Mesembryanthemen* Oxalsäure ist, zu berichtigen.

Über die erwähnte BERGSche Reaktion sind auch neuere Angaben von ROSENTHALER¹⁾ zu vergleichen, wonach man mittelst Eisenchlorid auch Weinsäure, Oxalsäure und Zitronensäure unterscheiden kann. LINDER²⁾ benutzte zur Unterscheidung und Trennung der Zitronensäure und Apfelsäure die Chinin- und Cinchoninsalze. Chinin fällt in methylalkoholischer Lösung Zitronensäure als schwer lösliches saures Citrat; doch wird die Unlöslichkeit durch Gegenwart von Apfelsäure merklich herabgesetzt. Cinchonin fällt in methylalkoholischer Lösung ganz analog zuerst die Apfelsäure. Weinsäure und Zitronensäure unterscheiden sich auch durch das ungleiche Reduktionsvermögen, welches bei Weinsäure viel stärker ausgeprägt ist [SALZER³⁾]. MITCHELL⁴⁾ schlug daher vor, Ammoniumvanadat bei der qualitativen Analyse auf Pflanzensäuren zu benutzen; doch steht dem meist wohl die Gegenwart stark reduzierender anderweitiger Pflanzenstoffe störend im Wege. Kongorot bläuen, wie schon WURSTER⁵⁾ fand, alle Pflanzensäuren, und auf Indikatoren beruhende Unterscheidungen sind bei ihnen überhaupt nicht bekannt.

Wie man sieht, sind die Methoden noch durchaus nicht hinreichend durchgearbeitet und an quantitativen Verfahren fehlt es (mit Ausnahme von Oxalsäure, und mit gewisser Reserve, der Weinsäure) noch ganz.

1) L. ROSENTHALER, Arch. Pharm., Bd. CCXLI, p. 479 (1903). — 2) L. LINDER, Compt. rend., Tome CXXII, p. 1135 (1896). — 3) SALZER, Chem. Centr., 1888, Bd. II, p. 1244. — 4) MITCHELL, Biochem. Centr., 1903, Ref. 1804. — 5) WURSTER, Physiol. Centr., Bd. I, p. 240.

§ 14.

Einige biochemische Verhältnisse der Pflanzensäuren.

Die Ansicht von LIEBIG, daß die Säuren Zwischenstufen der photosynthetischen Zuckerbildung aus Kohlensäure seien, hat sich im Laufe der Zeit immer weniger haltbar gezeigt, und schon 1867 hob HOLZNER hervor, daß man zu gunsten der genannten Anschauung nur eine Tatsache anzuführen vermöge, nämlich daß Früchte während ihrer Reifung an Säure abnehmen und an Zuckergehalt zunehmen. Doch auch diese Verhältnisse lassen sich auf anderen Wegen besser erklären, und in neuerer Zeit sind Stimmen zu gunsten der LIEBIG'schen Theorie nur ganz vereinzelt abgegeben worden, so von BRUNNER und CHUARD¹⁾ und wenigen anderen Forschern. Es brach sich immer stärker die Auffassung Bahn, daß man die Pflanzensäuren eher als Oxydationsprodukte der Zuckerarten aufzufassen habe, und lenkte die Aufmerksamkeit auf etwaige Beziehungen zu Zucker und Kohlenhydraten. Einschlägige Überlegungen finden wir z. B. bei C. KRAUS²⁾, doch ist unter den Begründern dieser neueren besser fundierten Anschauungsweise in erster Linie A. MAYER zu nennen, auf dessen grundlegende Arbeiten schon mehrfach eingegangen worden ist. Unter den weiteren Forschungen auf diesem Gebiete waren von Wichtigkeit die Arbeiten von DE VRIES über die nächtliche Säurebildung der Succulenten (1876), und dann die Untersuchungen von G. KRAUS³⁾ über die Acidität des Zellsaftes. KRAUS fand allgemein bei grünen Landpflanzen die Laubblätter am stärksten sauer, die Wurzeln nur wenig. An der geringeren Acidität des Gewebesaftes der Wurzeln trägt nicht ein mit der Aufnahme von Mineralstoffen aus dem Boden zusammenhängender Umstand Schuld, weil auch in destilliertem Wasser erzogene Keimlinge das analoge Verhalten aufweisen. Die Stengelrinde erwies sich stärker sauer als das Mark. In geotropisch gekrümmten Sprossen war die Unterseite zuckerreicher und säurereicher als die Oberseite. Im wachsenden Stengel wurde gezeigt, daß von oben nach unten der Säuregehalt abnimmt und der Zuckergehalt wächst. Junge Blätter und junge Dahliaknollen sind nach KRAUS relativ säurereicher und zuckerärmer als ältere Organe. Solche Untersuchungen wurden später noch mehrfach vorgenommen, so von ASTRUC⁴⁾ und von CHARABOT⁵⁾. Im allgemeinen haben diese ausführlichen analytischen Arbeiten die Resultate von KRAUS bestätigt, und man darf annehmen, daß die lebhaft wachsenden Organe am meisten Säure produzieren. ASTRUC gibt sogar Koinzidenz des Wachstumsmaximums von Blattorganen mit dem Säuremaximum an; in Blüten nimmt der Säuregehalt vom Knospenzustande an bis zur völligen Entfaltung ab. In diesen Untersuchungen ist allerdings die Rolle der organischen Säuren von den anorganischen Säuren nicht getrennt untersucht worden, sondern nur die Gesamtsäure, so daß den Rückschlüssen auf die organischen Säuren aus diesen Resultaten immerhin eine gewisse Unsicherheit anhaftet. Dunkelpflanzen können nach KRAUS stärker sauren, aber auch weniger sauren Gewebssaft be-

1) H. BRUNNER u. E. CHUARD, Ber. chem. Ges., Bd. XIX, p. 595 (1886). Vgl. aber auch C. NEUBERG, Ergebn. Physiolog., III. Jahrg., Bd. I. p. 423 (1904). — 2) C. KRAUS, Neues Repert. Pharm., Bd. XXII, p. 273 (1873). — 3) G. KRAUS, Abhandl. Naturforsch. Gesellsch. Halle, Bd. XVI (1884). — 4) A. ASTRUC, Compt. rend., Tome CXXXIII, p. 491 (1902); Recherch. sur l'acidité végét. Paris, 1903 (Thèse). — 5) E. CHARABOT u. HÉBERT, Compt. r., Tome CXXXVI, p. 1009 (1903).

sitzen, als Lichtpflanzen; dies wechselt. An das Licht gebrachte Dunkelpflanzen saß KRAUS zunächst säureärmer werden, sodann trat Säurevermehrung ein. Untersuchungen von P. LANGE¹⁾ haben ergeben, daß der Zellsaft von Laubblättern anscheinend regelmäßig nachts größere Acidität zeigt, welche tagsüber abnimmt. Von derselben Kalilösung waren zur Neutralisation von 1 ccm Gewebssaft erforderlich bei

Gasteria angulata, Nachtblätter	0,8 ccm	Tagblätter	0,6 ccm
Aloë arborescens,	2,2	"	1,7
Gloxinia hybrida,	1,8	"	1,5
Lonicera tatarica,	0,8	"	0,5
Ricinus communis,	0,9	"	0,6
Oxalis acetosella,	1,7	"	1,0
Rumex acetosa,	1,4	"	0,6
Vitis vinifera,	1,0	"	0,5
Philadelphus coronarius,	1,4	"	1,0
Aspidium Filix mas,	1,2	"	0,9

Eine besonders wertvolle Illustration erfuhren diese Verhältnisse durch die schönen Untersuchungen von WARBURG²⁾ über die Säureanreicherung der succulenten Blätter im Dunkeln, den Säurerzerfall in solchen Blättern im Lichte und dessen Beziehungen zur Kohlensäurelieferung und Kohlensäureassimilation, worauf schon ausführlich hingewiesen worden ist (Bd. I, p. 427). WARBURG'S Resultate lassen kaum eine andere Deutung zu, als daß ein Teil des tagsüber gebildeten Zuckers in der Nacht zu Säuren oxydiert wird, welche sich im Dunklen anhäufen und am folgenden Tage unter dem begünstigenden Einflusse des Lichtes und der Sonnenwärme weiter verbrannt werden zu CO₂ und H₂O: die Kohlensäure dient nun neuerlich als Material zur photosynthetischen Zuckerbildung im Chlorophyllapparat.

KRAUS erklärte die Säuren für „Nebenprodukte der Atmung“; er meinte, sie seien wahrscheinlich Spaltungsprodukte von Eiweißstoffen, doch sei mit Kohlenhydraten unleugbar eine Korrelation vorhanden. Wir werden aber mit MAYER³⁾ die Säuren treffender als „Zwischenprodukte der Atmung“ auffassen und auch mehr als eine „Korrelation“ zwischen Säuren und Zucker annehmen dürfen. So wahrscheinlich es ist, daß bei den Succulenten und in vielen anderen Fällen der Zucker als dasjenige Material zu gelten hat, aus dem die Säuren entstehen, so dürfen wir im gegenwärtigen Zeitpunkte doch eine gewisse Reserve nicht außer Acht lassen, da wir sicher wissen, daß z. B. Schimmelpilze große Mengen von Oxalsäure aus Aminosäuren, die ihnen als Kohlenstoff- und Stickstoffquelle zur Verfügung stehen, zu bilden imstande sind. Es ist jedenfalls dringend nötig, auch für Phanerogamen zu entscheiden, welcher Teil der gebildeten Säuren bei Gegenwart reichlicher Zuckermengen aus Aminosäuren gebildet werden kann, oder gebildet werden muß. Darüber ist bisher nichts bekannt, und es muß auch noch ferneren Untersuchungen überlassen bleiben, zu entscheiden, welche Verketzung bei der durch BENECKE beobachteten Förderung der Oxalsäurebildung durch Nitrate anzunehmen ist. Daß aber eine dauernde Zertrümmerung von Eiweißstoffen im Atmungsprozesse etwas unangänglich

1) P. LANGE, Dissert. Halle, 1886. — 2) O. WARBURG, Untersuch. bot. Inst. in Tübingen, Bd. II, p. 53 (1886). — 3) A. MAYER, Landw. Versuchst., Bd. XXXIV, p. 127 (1887).

Notwendiges ist, wie z. B. KOHL und PALLADIN¹⁾ anzunehmen scheinen, hat bereits PFEFFER als eine ganz entbehrliche Vorstellung hingestellt, und wenn selbst auch die Aminosäuren bei der Säureproduktion eine viel bedeutsamere Rolle spielen sollten, als wir derzeit ahnen, würden wir demnach kein Recht haben, ausschließlich die Eiweißspaltung als Substrat der Atmung hinzustellen, wengleich auf Kosten von Eiweißstoffen allein die Atmung bei Bakterien und Schimmelpilzen ohne Zweifel unterhalten werden kann.

Auch in den Untersuchungen von PURIEWITSCH²⁾, welche zu den letzten über unseren Gegenstand gehören, kann man eine Reihe von Tatsachen finden, welche die unvollständige Oxydation von Kohlenhydraten als eine Hauptquelle zur Entstehung der Pflanzensäuren ansehen lassen. PURIEWITSCH hat ferner gezeigt, daß die Größe des Atmungsquotienten mit Überhandnehmen des Säurezerfalls steigt und bei Steigerung der Säureproduktion herabgesetzt wird.

Als besonders wichtiges Beispiel der Bildung und des Konsums von organischen Säuren im Pflanzenorganismus sei der Säureumsatz in reifenden Früchten einer eingehenderen Diskussion unterzogen.

Aus der mehrfach erwähnten Arbeit von WARBURG geht hervor, daß wir die an succulenten Blättern gewonnenen leitenden Ideen ungezwungen auch auf die Bedeutung der Säuren im Stoffwechsel der Früchte übertragen können; dies würde sagen, daß wir auch hier die Säuren als Oxydationsprodukte des Zuckers zu deuten hätten, und die Säureabnahme beim Reifen als eine Folge des mit Beendigung des Entwicklungsganges des Organs eintretenden Abfalls der Atmungsintensität ansehen müssen, so daß der Weiterzerfall der Säuren zu CO_2 und H_2O die Neubildung der Säuren zu übersteigen beginnt, und die starke Zuckeranhäufung in den Vordergrund tritt.

Bei WARBURG finden wir auch eine Schilderung des geschichtlichen Verlaufes dieses interessanten Problems. Die ältesten Ansichten der Chemiker über den Stoffwechsel reifender Früchte sind bei SENEBIER³⁾ zusammengestellt. SENEBIER war der Anschauung, daß der Fruchtsiel die Stoffe des Fruchtsaftes bereite. Die exakten Versuche nehmen aber von SAUSSURE⁴⁾ ihren Anfang, welcher zeigte, daß grüne Früchte sowie die Blätter Kohlensäure im Sonnenlichte assimilieren, wogegen BÉRARD⁵⁾ unbegründete Einwendungen erhob. BÉRARD sprach sich dahin aus, daß die Säuren in reifenden Früchten keine wirkliche Abnahme aufweisen, sondern ihr Geschmack nur durch die Zunahme an Zucker gemildert würde. FRÉMY⁶⁾ zeigte, daß Früchte Sauerstoffatmung besitzen; mit der Reife würde die Säure der Früchte nach FRÉMY durch Basen neutralisiert. Diese älteren durch zahlreiche Analysen illustrierten Untersuchungen finden sich bei MULDER⁷⁾ zusammengestellt.

In neuerer Zeit wurde für abgetrennte Früchte gezeigt, daß auch diese eine Säureabnahme aufweisen [BEYER⁸⁾] und daß zugleich

1) KOHL, Kalksalze u. Kieselsäure (1889), p. 310; PALLADIN, Ber. bot. Ges., Bd. V, p. 325 (1887); Einfluß des Sauerstoffes auf den Zerfall der Eiweißstoffe, 1889; Bot. Centr., Bd. XLI, p. 373 (1890). — 2) K. PURIEWITSCH, Bot. Centr., Bd. LVIII, p. 368 (1894). — 3) SENEBIER, Physiol. végét., Tome V, p. 5, 14 (1800). — 4) SAUSSURE, Recherch. chim. (1804), p. 57, 110, 129; Mémoire, soc. Genève, Tome I, p. 245; ferner COUVERCHEL, Ann. chim. phys. (2), Tome XLVI, p. 147 (1831). — 5) BÉRARD, Ann. chim. phys. (2), Tome XVI, p. 152 (1821). — 6) FRÉMY, Compt. rend., Tome XIX, p. 784 (1844); Ann. chim. phys. (3), Tome XXIV, p. 1 (1848). — 7) MULDER, Versuch ein. allg. physiol. Chem. (1844), p. 865. — 8) BEYER, Landw. Versuchst., Bd. VII, p. 353 (1864).

eine relative Zuckerzunahme erfolgt [PFEIFFER¹⁾]. Man schloß daraus vielfach auf einen Übergang der Säuren in Zucker. Doch hatte schon PASTEUR²⁾ darauf aufmerksam gemacht, daß Säureabnahme und Zuckeranreicherung nicht parallel zu gehen brauchen, und FAMINTZIN³⁾ hatte Fälle kennen gelehrt, in welchen sowohl Säure als Zucker bis zum Ende der Reife zunehmen: andererseits ging allerdings aus Untersuchungen von HILGER⁴⁾ hervor, daß bis zur Reife Zunahme von Zucker und Abnahme an Säuren nebeneinander hergehen können. Während manche Forscher, wie BRUNNER und MERCADANTE⁵⁾, an der LIEBIG'schen Hypothese über die Säuren und deren Beziehungen zum Zucker festhielten, machte NEUBAUER⁶⁾ 1875 darauf aufmerksam, daß der Übergang der Fruchtsäuren in Zucker aus chemischen Gründen unwahrscheinlich sei. Das allmähliche Verschwinden der Säuren beim Reifen der Weinbeeren wollte NEUBAUER durch Neutralisation durch Mineralbestandteile, namentlich durch das stetig zunehmende Kali erklären. NEUBAUER fand, daß das Knicken des Traubenstieles und die damit zusammenhängende Unterbrechung der Stoffzufuhr aus dem Pflanzenstock das Süßwerden der Beeren verhindert; die Säure nimmt stark zu, ohne daß ein Nachreifungsprozeß wie beim Kernobst erfolgt. Für Äpfel und Birnen aber fand PFEIFFER¹⁾ in Übereinstimmung mit anderen Forschern, daß die freie Säure im Anfange absolut zunimmt, in der Reifeperiode hingegen abnimmt; die absolute Zuckermenge nimmt kontinuierlich zu. In solchen Differenzen der Befunde für Weinreife und Kernobstreife lag es begründet, daß man für die Weinbeere früher zur Meinung kam, daß die Säuren kein Vorstadium der Zuckerbildung darstellen (NEUBAUER, SESTINI, DEL TORRE), während für die Kernobstsorten sich die Meinung von der Umbildung der Säuren in Zucker noch länger erhielt, wie wir sie auch noch in den Arbeiten von TSCHAPLOWITZ⁷⁾ über die Nachreife der Äpfel beim Lagern finden.

NEUBAUER war, wie erwähnt, der Ansicht, daß die Säuren in der reifenden Vitisbeere nur eine Neutralisation durch die Vermehrung des Gehaltes an anorganischen Basen erfahren. Eine Reihe Untersuchungen zeigte jedoch, daß die Säuren wirklich absolut abnehmen, während der Zuckergehalt bereits konstant bleibt⁸⁾. Man kann die Zufuhr der anorganischen Stoffe unterbrechen und so eine Bindung durch Alkalivermehrung unmöglich machen, ohne die Verminderung des Säuregehaltes in reifenden Weinbeeren aufhalten zu können [POLLACCI, MACH, PORTELE⁹⁾]. Für die Kernobstarten aber lehrte die eingehendere Überlegung, daß die bei der normalen Reife verschwindende Säure unmöglich ausreichen kann, um die Zuckervermehrung zu verursachen; man stellte auch fest, daß während der Nachreife der Zuckergehalt fast konstant bleibt, und zuletzt nur unmerklich sinkt, während der Säuregehalt stark abnimmt; die Lävulose nimmt im Verhältnis zur Dextrose stärker bei der Zuckeranhäufung zu (MACH und KURMANN, MACH und PORTELE, l. c.).

1) PEEIFFER, *Annal. Önolog.*, Bd. V., p. 271 (1875). — 2) PASTEUR, *Études sur le vin*, 1866. — 3) FAMINTZIN, *Annal. Önolog.*, Bd. II (1872). — 4) HILGER, *Landw. Versuchst.*, 1874, p. 245. — 5) H. BRUNNER, *Bull. soc. Vaudoise des sc. nat.*, Tome XIII, p. 341 (1875); *Just Jahresber.*, 1875, p. 831; MERCADANTE, *Ber. chem. Ges.*, 1875, p. 822. Früher auch NESSLER, *Der Wein* (1860), p. 3. — 6) C. NEUBAUER, *Annal. Önolog.*, Bd. V., p. 343 (1875). — 7) TSCHAPLOWITZ, *Biedermanns Centr.*, 1879, p. 472. — 8) U. a. E. MACH, *Annal. Önolog.*, Bd. VI., p. 409 (1877); C. PORTELE, *Biedermanns Centr. Agrik.-Chem.*, 1879, p. 758. — 9) E. POLLACCI, *Biedermanns Centr.*, 1878, p. 772; MACH, PORTELE, l. c.

Dadurch war wohl voll erwiesen, daß der Zucker in keinem Falle durch eine Umbildung der Säuren entsteht, und daß ferner die Abnahme an Säuregehalt bei der Reife der verschiedenen Obstgattungen ein weitverbreiteter Vorgang ist. MÜLLER-THURGAU¹⁾, welcher sich zur speziellen Aufgabe stellte, die Herkunft des Zuckers zu eruieren, wies nach, daß die in den reifen Weinbeeren enthaltenen Zuckermenge nicht durch eine Umwandlung der in den Chloroplasten der Frucht enthaltenen Stärke allein entstehen kann; nicht die Assimilationstätigkeit der Früchte ist es, welche den Zucker derselben erzeugt, sondern es muß das Material aus den Blättern durch deren Chlorophylltätigkeit geliefert werden.

Bezüglich des Schicksals der im Reifeprozesse verschwindenden Säuremengen äußerte sich bereits DRAGGENDORFF²⁾, allerdings ohne strenge Beweise, dahin, daß sie in der Atmung (des Apfels) verbraucht würden. Für die Weinbeeren stellten SAINT-PIERRE und MAGNIEN³⁾ dieselbe Anschauung etwa gleichzeitig auf. Es wäre aber auch daran zu denken, daß die gebildete Kohlensäure neuerdings, solange die Früchte assimilatorisch tätig sind, zur Zuckersynthese in den Chloroplasten verbraucht wird und nicht zur Abscheidung kommt. Der Gaswechsel reifender Früchte bedürfte überhaupt noch einer eingehenden Untersuchung, welche auch die hier vertretene Ansicht über Entstehung und Bedeutung der Säuren an einer größeren Reihe geeigneter Objekte kritisch zu prüfen hätte. Vorarbeiten hierzu hat GERBER⁴⁾ geliefert, welcher fand, daß zuckerhaltige, fleischige Früchte während des Reifungsvorganges manchmal ein Verhältnis der CO_2 -Produktion zum Sauerstoffkonsum zeigen, worin die erstere bedeutend überwiegt, $\frac{\text{CO}_2}{\text{O}_2}$ also > 1 ist, was einem Verbranche von Säuren im Atmungsprozesse entsprechen würde. Da bei der Alkoholgärung die Relation $\frac{\text{CO}_2}{\text{O}_2}$ gleichfalls 1 weit übersteigt, so schlug GERBER vor, in dem Falle der Veratmung von Säuren von einem „Säurequotienten“ im Gegensatze zum „Gärungsquotienten“ zu sprechen. Zahlreiche Detailfragen bezüglich des Kohlenhydratstoffwechsels der reifenden und reifen Früchte können hier unmöglich im Rahmen einer knappen Darlegung des gesamten Sachverhaltes behandelt werden und es muß deshalb auf die einschlägige agrikulturchemische Literatur verwiesen werden.

Als Beispiele der quantitativen Verhältnisse der einzelnen Bestandteile während der Fruchtreife mögen hier die Untersuchungsergebnisse von JOHANSON⁵⁾ an *Pirus salicifolia* L., und jene von KEIM⁶⁾ über *Prunus Avium* angeschlossen werden.

1) MÜLLER-THURGAU, Annal. Önolog., Bd. VIII, p. 242 (1880). Einfluß der Belaubung des Weinstockes auf die Reife der Trauben. Weinbaukongreß Dürkheim, 1882. ALESSANDRI (Just bot. Jahresber., 1881, Bd. I, p. 53) scheint eine Beziehung zwischen der Stärke in unreifen Früchten und dem Zucker reifer Früchte kaum erwiesen zu haben. — 2) DRAGGENDORFF, Just bot. Jahresber., 1878, Bd. I, p. 597. — 3) C. SAINT-PIERRE u. L. MAGNIEN, Compt. rend., Tome LXXXVI, p. 491 (1878). — 4) C. GERBER, Compt. rend., Tome CXXIV, p. 1160 (1897). — 5) E. JOHANSON, Apoth.-Ztg., Bd. VI, p. 369 (1891). — 6) W. KEIM, Zeitschr. analyt. Chem., 1891, p. 401.

<i>Pirus salicifolia</i>	15. Juli	30. Juli	14. Aug.	28. Aug.	14. Sept.	28. Sept.	12. Okt.
	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.
Trockensubstanz	47,29	49,29	46,58	49,06	39,59	36,30	38,01
Wassergehalt	52,79	50,71	53,42	50,94	60,42	63,69	61,99
In der Asche	1,18	2,05	2,43	1,37	1,80	1,57	1,73
trocken. { Apfelsäure	0,06	0,34	0,85	0,78	1,11	0,67	0,79
Frucht { Zucker	1,32	1,58	2,13	3,67	9,06	9,28	11,31
Stärke	3,50	7,04	5,96	8,30	6,53	6,40	6,84

Prunus Avium: Reifestadium:		Durchschnittsgew. v. 10 Frücht. g	Wasser Proz.	Trocken- substanz Proz.	Gesamt- säure Proz.	Zucker Proz.	Asche Proz.
Grün, erbsengroß	15. Mai	6,375	88,88	11,12	0,213	2,93	0,478
Wenig größer	21. „	8,259	83,73	16,27	0,310	3,13	0,516
Größer, gefärbt	28. „	13,210	82,13	17,87	0,412	4,42	0,646
Annähernd reif	10. Juni	30,800	83,63	16,35	0,421	9,12	0,656
Vollreif	19. „	37,190	81,22	18,78	0,462	10,26	0,739

Die *Vaccinium*früchte wurden von OMEIS¹⁾ und OELZE²⁾ untersucht. Für die Heidelbeere konstatierte OMEIS folgenden Gang der Verhältnisse.

	Wasser	Trocken- substanz	Acidität	Invert- zucker	Rohr- zucker
	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.
9. Juni: Beeren grün	82,55	17,45	0,65	0,02	0,17
25. „ Beginn der Rötung	76,87	23,13	1,62	0,42	0,74
25. „ rote Beeren	.	.	1,82	1,90	.
7. Juli: Übergang in Blau	79,47	20,53	1,58	1,90	.
12. „ Blaureife Beeren	88,50	16,50	1,07	5,06	.

Für *Vaccinium Vitis Idaea* fand OELZE eine analoge Reihe von Veränderungen.

Viel untersucht sind von reifen Früchten insbesondere Äpfel und Birnen. Zahlreiche Apfelsorten analysierten TRUELLE, MACH und PORTELE, OTTO³⁾ und andere Untersucher. TRUELLE fand von den untersuchten Apfelsorten (Frankreich) am säurereichsten „Calville de Maussion“ (Acidität = 2,274 Proz. H₂SO₄); manche Sorten (Fenouillet gris) waren ganz säurefrei. Der Gehalt an Invertzucker steigt in einigen Sorten bis 13—14 Proz.; auch erhebliche Mengen Rohrzucker wurden mitunter konstatiert; der weiße Calvilleapfel enthielt 5,6 Proz. Saccharose. Gegenüber den Äpfeln sind die Birnen tatsächlich sehr säurearm.

Über den Zucker der Traubenbeeren finden sich Angaben bei MACH⁴⁾. MARTINAND⁵⁾ wies in Traubensäften der verschiedensten Abstammung reichlich Invertin nach, wodurch die Entstehung des Invertzuckers leicht erklärlich wird. Doch dürften Invertasen sich in Früchten weit verbreitet nachweisen lassen. Durchschnittswerte für den Gehalt einheimischer Obstsorten an Zucker sind nach KÖNIG⁶⁾ in Prozenten der Trockensubstanz:

1) TH. OMEIS, Just bot. Jahresber., 1889, Bd. I, p. 30. — 2) F. OELZE, ibid., 1890, Bd. I, p. 89 (Dissert. v. Erlangen); Reifung von Cucurbitaceenfrüchten: LECLEERC DU SABLON, Compt. r., Tom. CXL, p. 320 (1905). — 3) A. TRUELLE, Bull. soc. chim., Tome XXVII, p. 398 (1877); Biedermanns Centr., Bd. VII, p. 548 (1878); MACH PORTELE, Landw. Versuchst., Bd. XLI, p. 203 (1892); R. OTTO, Gartenflora, Bd. XLVIII, p. 240 (1899); ibid., Bd. L, p. 259 (1901) u. p. 318; Chem. Centr., 1901, Bd. II, p. 553; BROWNE jun., Journ. Amer. chem. Soc., Vol. XXIII, p. 869 (1901). — 4) E. MACH, Annal. Önolog., Bd. V, p. 415 (1876). — 5) MARTINAND, Compt. rend., Tome CXXXI, p. 808 (1900). — 6) KÖNIG, Chemie d. menschl. Nahr.- u. Genußmittel, p. 769.

Apfel	47,50	Mirabelle	19,42	Erdbeere	49,97
Birne	48,49	Pfirsich	22,39	Himbeere	28,19
Zwetsche	32,35	Aprikose	24,98	Heidelbeere	23,28
Pflaume	23,51	Kirsche	50,69	Brombeere	32,67
Reineklaude	16,16	Weintraube	65,88	Maulbeere	60,10
Stachelbeere	49,30	Johannisbeere	41,71	Preißelbeere	14,71

Einzelne Apfelsorten haben über 72 Proz. der Trockensubstanz an Zucker. Nach OTTO¹⁾ ist der zuckerreichste Apfel der „Königliche Kurzstiel“ mit 19,24 g Gesamtzucker in 100 ccm Most, die zuckerreichste Birne „Löwenkopf“ mit 12,58 g Gesamtzucker in 100 ccm Most. Maltose scheint in Früchten nicht vorzukommen.

Eine Reihe weniger gekannter Früchte untersuchte BORNTRÄGER²⁾. Die Früchte von *Diospyros Lotus*, *virginica* und *Kaki* führen nur Invertzucker und Apfelsäure. Apfelsäure und ein reduzierendes Zucker- gemisch enthalten auch *Sorbus domestica* und *Mespilus germanica*, ebenso *Arbutus unedo*. *Eriobotrya japonica* enthält Rohrzucker, Invertzucker, Apfelsäure, Zitronensäure; letztere verschwindet beim Reifen.

Der Fruchtsaft von *Fragaria vesca* enthält bei unreifen, aber schon roten Beeren nach PARIS³⁾ 1,28—1,44 Proz. Gesamtsäure: hiervon 1,17—1,22 Proz. Zitronensäure, 0,14—0,19 Proz. Apfelsäure; sodann 1,28—3,04 Proz. reduzierender Zucker und 0,34—1,23 Proz. Rohrzucker. In Hagebutten fand WITTMANN⁴⁾ 3,06—3,64 Proz. Gesamtsäure (als Apfelsäure berechnet), 11,65—15,58 Proz. Gesamtzucker als Invertzucker berechnet, 10,2—13,76 Proz. Invertzucker und 0,59—2,43 Proz. Rohrzucker. Im Saft von unreifen *Morus*-Früchten fanden WRIGHT und PATTERSON⁵⁾ pro Liter 26,83 g Zitronensäure und 2,74 Proz. Zucker. Die Beeren von *Vaccinium macrocarpum* enthalten nach PRESCOTT⁶⁾ 82,23 Proz. Wasser, 2,23 Proz. Zucker und 2,27 Proz. Zitronensäure. Die Früchte von *Solanum lycopersicum* nach BOTH⁷⁾ 3,105 Proz. Dextrose und ferner Zitronensäure. Die Beeren von *Symphoricarpos racemosa* führen 5—9 Proz. Invertzucker [HERMANN und TOLLENS⁸⁾]. Der Zitronensaft enthält nach CARLES⁹⁾ 89,09 Proz. Wasser, 5,77 Proz. freie Zitronensäure, etwa 2 Proz. zitronensaure Salze, 2,45 Proz. Glykose. Die Früchte von *Berberis vulgaris* enthalten nach LENNSEN¹⁰⁾ 6,62 Proz. freie Säure (Apfelsäure) und 3,57 Proz. Zucker. Saccharose wurde in den Beeren von *Paris quadrifolia* durch KROMER¹¹⁾ nachgewiesen. Reife Kirschlorbeerfrüchte führen nach VINCENT und DELACHANAL¹²⁾ Mannit und Sorbit in gleicher Menge. Sorbit ist bei den Pomaceen verbreitet: in den Früchten von *Sorbus Aucuparia* [BOUSSINGAULT¹³⁾], in Birnen, Äpfeln, Mispeln [VINCENT und DELACHANAL¹⁴⁾]. *Gymnocladus canadensis* enthält 15 Proz. Saccharose und ebensoviel Glykose im Fruchtmus

1) R. OTTO, Just bot. Jahresber., 1899, Bd. II, p. 187. — 2) A. BORNTRÄGER, Zeitschr. Untersuch. Nahrungs- u. Genußmittel, Bd. V, p. 145 (1902). — 3) G. PARIS, Chem.-Ztg., Bd. XXVI, p. 248 (1902). — 4) K. WITTMANN, Chem. Centr., 1904, Bd. I, p. 820. — 5) A. WRIGHT u. PATTERSON, Journ. chem. Soc., Vol. XXXIII, p. 78 (1878). — 6) PRESCOTT, Just bot. Jahresber., 1878, Bd. I, p. 251. — 7) BOTH, Just bot. Jahresber., 1890, Bd. II, p. 429. — 8) HERMANN u. TOLLENS, Lieb. Ann., Bd. CCXXX, p. 50 (1885). — 9) P. CARLES, Just bot. Jahresber., 1878, Bd. I, p. 251. — 10) E. LENNSEN, Ber. chem. Ges., Bd. III, p. 966 (1870). — 11) N. KROMER, Arch. Pharm., Bd. CCXXXIX, p. 393 (1901). — 12) C. VINCENT u. DELACHANAL, Compt. rend., Tome CXIV, p. 486 (1892). — 13) BOUSSINGAULT, Ann. chim. phys. (4), Tome XXVI, p. 376. — 14) VINCENT u. DELACHANAL, Bull. soc. chim. (2), Tome XXII, p. 264.

[STONE und TEST¹⁾]. In *Punica Granatum*-Früchten fanden BORNTÄGER und PARIS²⁾ auf Procente im ausgepreßten frischen Saft 0,37—3,36 Gesamtsäure, 0,46—3,6 Zitronensäure, 0,08—0,11 Apfelsäure, 7,81—13,69 reduzierenden Zucker. Eine große Anzahl tropischer Früchte hat PRINSEN GEERLIGS³⁾ analysiert, wonach 100 Teile des Fruchtfleisches an Zuckerarten nachstehende Mengen enthalten. Säuren wurden leider nicht untersucht.

	Saccharose	Glukose	Fructose	Gesamtzucker
	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.
<i>Achras Sapota</i>	7,02	3,7	3,4	14,12
<i>Ananassa sativa</i>	8,61	1,0	0,6	10,21
<i>Anona muricata</i>	2,53	5,05	4,04	11,62
„ <i>reticulata</i>	—	6,2	4,22	10,42
„ <i>squamosa</i>	0,5	5,4	3,6	9,50
<i>Artocarpus integrifol.</i>	3,7	1,14	—	4,84
<i>Averrhoa Carambola</i>	0,82	5,5	3,7	10,02
<i>Carica Papaya</i>	0,85	2,6	2,1	5,55
<i>Cicca nodiflora</i>	—	0,33	1,0	1,33
<i>Citrullus edulis</i>	2,13	—	2,75	4,88
<i>Citrus Aurantium</i>	3,06	2,40	1,60	7,06
<i>Durio zibethinus</i>	8,07	1,80	2,20	12,07
<i>Flacourtia sapida</i>	0,50	0,41	0,70	1,61
<i>Garcinia Mangostana</i>	10,8	1,0	1,20	13,0
<i>Jambosa alba</i>	0,53	3,2	3,20	6,93
<i>Lansium domestic.</i>	9,98	1,67	2,50	14,15
<i>Mangifera indica dulcis</i>	9,48	0,62	1,98	11,98
„ „ <i>acida</i>	3,60	—	1,90	5,50
<i>Musa paradisiaca</i>	13,68	4,72	3,61	22,01
<i>Nephelium lappaceum</i>	7,80	2,25	1,25	11,30
<i>Persea gratissima</i>	0,86	0,40	0,46	1,72
<i>Psidium Guajava</i>	1,66	2,00	0,50	4,16
<i>Spondias mangifera</i>	2,94	1,68	1,84	6,46
<i>Tamarindus indica</i>	—	5,81	2,51	8,32
<i>Zalacca edulis</i>	8,07	2,40	—	10,47

MIERAU⁴⁾ wies in reifen Bananen auch Invertin nach. Der relative Gehalt an Rohrzucker scheint nur bei frischen Früchten hoch zu sein. LINDET⁵⁾ fand in brasilianischen Früchten 8,2 Proz. Saccharose und 2,6 Proz. reduzierenden Zucker, während in Analysen von RICCIARDI⁶⁾ nur $\frac{1}{5}$ des Gesamtzuckers als Rohrzucker bestimmt wurde, das übrige war Invertzucker. Unreife Bananen enthalten eine erhebliche Menge Stärke, welche bei der Reife schwindet.

Die Beere von *Coffea arabica* enthält nach BOUSSINGAULT⁷⁾ in trockenem Zustande 2,21 Proz. Mannit, 8,73 Proz. Invertzucker und 2,37 Proz. Rohrzucker. Auch die Beeren von *Hippophaë rhamnoides* enthalten Mannit [ERDMANN⁸⁾].

1) STONE u. TEST, Amer. chem. Journ., Vol. XV, p. 660 (1893). — 2) A. BORNTÄGER u. G. PARIS, Zeitschr. Untersuch. Nahrungs- u. Genußmittel, 1898, p. 158. In *Ceratonia*-Früchten bis über 43 Proz. Gesamtzucker: BALLAND, Journ. Pharm. Chim. (6), Tom. XIX, p. 569 (1904). — 3) PRINSEN GEERLIGS, Chem.-Ztg., Bd. XXI, p. 719 (1897). — 4) MIERAU, Chem. Centr., 1893, Bd. II, p. 535. — 5) LINDER, Bull. soc. chim., Tome XI, p. 65 (1882). Vgl. auch MARCANO u. MUNTZ, Ber. chem. Ges., Bd. XII, p. 668 (1879). — 6) RICCIARDI, Just bot. Jahresber., 1883, Bd. I, p. 56; Compt. rend., Tome XCV, p. 393; Ber. chem. Ges., Bd. XV, p. 2389 (1882). — 7) BOUSSINGAULT, Compt. rend., Tome XCI, p. 639 (1880); Agronomie, Tome VII, p. 77. — 8) ERDMANN, Ber. chem. Ges., Bd. XXXII (III), p. 3351 (1899).

Säurebildung bei Bakterien. Wie PETRUSCHKY¹⁾ nachgewiesen hat, sind zahlreiche Bakterienformen „Säurebildner“, was allerdings sehr verschiedene Bedeutung für den Stoffwechsel der einzelnen Mikrobenformen besitzen mag. Man kennt die verschiedenen Säuren der Essigsäurereihe als bakterielle Stoffwechselprodukte, wie erwähnt, auch Oxalsäure und Bernsteinsäure, nicht aber die höheren zwei- und dreibasischen Fettsäuren. Daß Darreichung von Zucker oder Kohlenhydraten von größter Bedeutung für die bakterielle Säurebildung ist, geht aus den Untersuchungen von SMITH²⁾ und ROLLY³⁾ wohl ohne Zweifel hervor; der letzterwähnte Autor fand auch Beschränkung des Luftzutrittes förderlich für die Ansammlung der gebildeten Säure. Inwiefern diese Prozesse in irgend einer Hinsicht der Säurebildung bei höheren Pflanzen vergleichbar sind, kann man derzeit noch nicht ermes sen.

Aufnahme von Pflanzensäuren in die Zelle. DE VRIES⁴⁾ hatte früher angenommen, daß die lebende Protoplasmahaut für organische Säuren nicht permeabel sei, und begründete hierauf die Ansicht, daß den Pflanzensäuren eine wichtige Rolle beim Zustandekommen des Zellurgors zufalle. Doch hat es sich späterhin gezeigt, daß die experimentellen Voraussetzungen nicht zutreffend waren und DE VRIES⁵⁾ hat später seine früheren Ansichten auch teilweise widerrufen; er konnte zeigen, daß Zitronensäure langsam in die Zellen von *Begonia manicata* eindringt und dieselben plasmolysiert, ebenso Weinsäure und Apfelsäure. Besonders schön ist es nach dem Vorgange von PFEFFER⁶⁾ möglich, das Eindringen der Säuren in die Zellen zu demonstrieren, indem man mit Cyanin lebend gefärbte Zellen durch die eindringenden Säuren langsam zur Entfärbung bringt.

Aktive Ausscheidung von Säuren aus den Zellen oder ihrem Protoplasma ist durchaus nicht selten zu konstatieren. Ein gutes Beispiel ist die Bildung von Vakuolen mit sauer reagierendem Inhalte in den Plasmodien von Myxomyceten [METCHNIKOFF, CELAKOWSKY⁷⁾]; auch bei Protozoen reagiert der Vakuoleninhalt sehr häufig sauer. Die Natur der vorhandenen Säuren ist leider noch in keinem Falle sicher gestellt worden. Übrigens dürfte in Pflanzenzellen weit verbreitet Säure vom Protoplasma produziert und in Vakuolen ausgeschieden werden, und die Säuren des Zellsaftes müssen nicht in allen Fällen in diesem selbst auch gebildet worden sein.

Erinnert sei ferner an das Vorkommen von organischen Säuren im Wurzelhaarsekrete. Hyacinthus scheint Oxalsäure zu produzieren [CZAPEK⁸⁾]; die häufig zu beobachtende, vielleicht regelmäßig vorkommende, durch GOEBEL und mich konstatierte Bildung von Ameisensäure in den Wurzeln wurde schon erwähnt. Ihre Genese ist übrigens noch ganz unklar.

Ebenso ist die von den insektenfangenden Pflanzen in ihren Fangvorrichtungen ausgeschiedene Säure schon an anderer Stelle genannt worden. Wahrscheinlich handelt es sich hier um organische Säuren; doch kennt man ihre Natur noch in keinem einzigen Falle näher.

1) J. PETRUSCHKY, Centr. Bakt., Bd. VII, No. 1 (1890); Bd. VI, p. 625 (1889). — 2) TH. SMITH, Centr. Bakt. (I), Bd. XVIII, p. 1 (1896). — 3) ROLLY, Arch. Hyg., Bd. XLI, p. 348, 406 (1902). — 4) H. DE VRIES, Bot. Ztg., 1879, p. 847. — 5) DE VRIES, *ibid.*, 1883, p. 849. — 6) W. PFEFFER, Untersuch. bot. Inst., Tübingen, Bd. II, p. 261 (1886). — 7) L. CELAKOWSKY jun., Flora, 1892, Ergänzungsband, p. 233. — 8) F. CZAPEK, Jahrbuch. wiss. Botan., Bd. XXIX, p. 341 (1896).

§ 15.

Die vollständige vitale Oxydation des Zuckers zu Kohlensäure und Wasser.

Wir haben nun an die Frage heranzutreten, ob sich bei der totalen Verbrennung von Zucker zu Kohlensäure und Wasser in der lebenden Sauerstoff veratmenden Zelle chemische Zwischenstationen ergeben und intermediäre Produkte in diesem Vorgange einigermaßen den Gang dieses Prozesses markieren. Der chemischen Möglichkeiten gibt es hierfür viele, so daß die physiologische Erfahrung allein den Weg weisen muß. Nicht nur Oxydationsprozesse sind als Zwischenreaktionen denkbar, sondern auch Spaltungen des Zuckers ohne Sauerstoffaufnahme, wie sie in der Alkoholgärung oder Milchsäuregärung geboten sind.

Während 1875 BORODIN¹⁾ sich dahin aussprach, daß die intramolekulare Atmung von der normalen Sauerstoffatmung gänzlich unabhängig sei (er bezeichnete sie als „innere Verbrennung“), war es 1878 zuerst PFEFFER²⁾, welcher die weittragende Idee erwog, daß die anaerobe Zuckerspaltung oder intramolekulare Atmung auf Kosten von Zucker genetisch wahrscheinlich mit der Sauerstoffatmung verknüpft sei. Vordem hatte man allgemein, indem man von der Beobachtung ausging, daß bei *Mucor* oder *Phanerozyma* die Alkoholbildung nur bei Sauerstoffabschluß eintritt, die Alkoholgärung oder intramolekulare Atmung als vikarierenden Prozeß aufgefaßt. PFEFFER betonte, daß bei geringer Sauerstoffzufuhr ein Zustand denkbar sei, in welchem beide Prozesse gleichzeitig vor sich gehen können, und auch gleichzeitig vor sich gehen müssen, da man hierbei geringen Sauerstoffkonsum und sehr bedeutende Kohlensäureabgabe beobachten kann. Für die Hefe war gleichzeitiges Vorkommen von Alkoholgärung und Sauerstoffkonsum schon längst bekannt, für höhere Pflanzen (Früchte) gelegentlich ebenfalls beobachtet worden. Mit zunehmender Sauerstoffzufuhr nehmen wenigstens für die höheren Pflanzen die Stoffwechselprozesse der intramolekularen Atmung successive ab. „Solch ein Verhalten“, sagte PFEFFER, „kann aber keinen Zweifel lassen, daß die Stoffwechselprozesse, welche bei Fehlen des Sauerstoffes zu den Produkten der intramolekularen Atmung führen, auch während der Sauerstoffatmung fort dauern, ja daß sie eine, und zwar eine ganz wesentliche Ursache der Sauerstoffatmung sind“. Weiterhin äußerte sich PFEFFER: „Ob nun der ganze Stoffwechsel sich so abwickelt, wie bei Abschluß von Sauerstoff, ob beispielsweise Alkohol entsteht, aber wie er sich bildet verbrannt wird, oder ob es so weit nicht kommt, weil eine Reihe von Prozessen vorliegt, in welche schon in früheren Phasen der Sauerstoff eingreift, ist nicht sicher zu entscheiden; doch sind es in jedem Falle gleiche Ursachen, aus welchen sowohl die intramolekulare Atmung, wie auch die Sauerstoffatmung hervorgeht, und um diesen genetischen Zusammenhang zu kennzeichnen, ist es erlaubt zu sagen: die intramolekulare Atmung ist die Ursache der Sauerstoffatmung.“

Immerhin hält es bereits PFEFFER trotz der vorsichtigen Ausdrucksweise für recht wahrscheinlich, daß auch in den Zellen höherer Pflanzen Alkoholbildung und Alkoholverbrennung in der Sauerstoffatmung aufeinanderfolgen, weil man bei Sproß- und Schimmelpilzen beide Prozesse durch Sauerstoffabschluß und Sauerstoffzufuhr voneinander zeitlich trennen kann. Wir werden sehen, daß die letzten

1) BORODIN, Sur la respiration des plantes pendant leur germination (1875).
— 2) W. PFEFFER, Landw. Jahrb., Bd. VII, p. 805 (1878).

Jahre der Forschung derartigen Anschauungen eine noch größere Wahrscheinlichkeit verliehen haben.

Die PFEFFERSche Theorie der Sauerstoffatmung hat zur Konsequenz, daß die Kohlensäurebildung als ein wenigstens partiell selbständiger Prozeß erscheint, und man der Sauerstoffaufnahme eine größere Unabhängigkeit von der Kohlensäureproduktion zuteilen muß, als es bisher geschehen war. Über diese Verhältnisse ist auch besonders die Darstellung PFEFFERS in der 1. Auflage seiner Pflanzenphysiologie zu vergleichen¹⁾. Die Beziehungen der intramolekularen und der Sauerstoffatmung näher aufzuklären, unternahm hierauf WORTMANN²⁾. Er glaubte auf Grund seiner Untersuchungen annehmen zu dürfen, daß die von keimenden Samen in anaërober Kultur entwickelten CO_2 -Mengen nicht wesentliche quantitative Abweichungen von der Kohlensäureproduktion in der Sauerstoffatmung zeigen. Da gleichzeitig auf Kosten des Zuckers Alkohol gebildet worden war, glaubte WORTMANN den Schluß ziehen zu dürfen, daß im anaëroben Leben der Keimlinge mehr Zucker gespalten wird, als im aëroben Leben. Doch hat WILSON³⁾ gezeigt, daß man dieses Resultat nicht immer erhält; die im anaëroben Stoffwechsel erzeugte Kohlensäurequantität kann nach WILSON sowohl größer als kleiner sein, als die in der Sauerstoffatmung unter sonst gleichen Verhältnissen produzierte Menge CO_2 ; meist ist sie aber weit geringer. Leider kann man gegen alle jene Versuche den Einwand erheben, daß die durch Bakterien erzeugte CO_2 in diesen nicht steril gehaltenen Experimenten eine unkontrollierbare Größe darstellt, und es erscheint eine Wiederholung dieser Arbeiten mit den gegenwärtig zu Gebote stehenden Hilfsmitteln sehr wünschenswert⁴⁾.

Dem Gesagten ist auch zu entnehmen, daß die Lehre WORTMANNs, wonach die Kohlensäureproduktion in der Sauerstoffatmung vom Sauerstoffkonsum gänzlich unabhängig ist, hinreichender Beweise entbehrt; damit entfällt aber auch die Notwendigkeit, mit WORTMANN anzunehmen, daß in der Sauerstoffatmung eine stete Rückbildung des Zuckers aus dem gebildeten Äthylalkohol statfinde: eine neuerdings auch von GODLEWSKI und POLSZENIUSZ⁵⁾ erwogene Eventualität, gegen die überdies verschiedene chemische Bedenken vorliegen. Daß die abgeschiedene Kohlensäure nicht aus jenen Substanzen stammt, welche in der Atmung den Sauerstoff aufnehmen, hat übrigens bereits ROCHLEDER⁶⁾ behauptet, und PFLÜGER⁷⁾ hatte sich dahin geäußert, daß die Ursache der Atmung intramolekulare Spaltungen seien, von welchen erst der Sauerstoffkonsum bestimmt wird; hier liegt auch der Keim der PFEFFERSchen Atmungstheorie. NÄGELI⁸⁾ vertrat im Gegensatze hiezu die Ansicht, daß die Alkoholgärung bei Phanerogamen ein abnormer Vorgang sei, welcher mit der Atmung nichts zu tun habe.

In neuerer Zeit haben BERTHELOT und ANDRÉ⁹⁾ versucht, die Unabhängigkeit der Kohlensäureproduktion von der Sauerstoffaufnahme

1) PFEFFER, Pflanzenphysiologie, 1. Aufl., Bd. I, p. 370 (1880). —

2) J. WORTMANN, Arbeiten d. bot. Inst. Würzburg, Bd. II, p. 500 (1880). — 3) WILSON, Flora 1882, p. 94; PFEFFER, Untersuch. bot. Inst. Tübingen, Bd. I, p. 656 (1885). Auch H. MOELLER, Ber. botan. Gesellsch., Bd. II, p. 306 (1884).

— 4) L. MATRUCHOT u. M. MOLLIARD, Rev. gén. Bot., Tome XV (1903), die auf diesen Punkt geachtet haben, sind jedoch auf die uns hier interessierenden Fragen nicht eingegangen. — 5) GODLEWSKI u. POLSZENIUSZ, Über intramolekulare Atmung, Krakau 1901. — 6) ROCHLEDER, Chemie u. Physiol. d. Pflanzen (1856), p. 114, 151. — 7) PFLÜGER, Pflüg. Arch., Bd. XI, p. 251 (1875). — 8) NÄGELI, Theorie der Gärung (1879), p. 117. — 9) BERTHELOT u. ANDRÉ, Compt. rend., Tome CXVIII, p. 45, 104; Tome CXIX, p. 711 (1894); Ann. chim. phys. (7), Tome II, p. 293.

in der Atmung durch die Existenz von Substanzen in Laubblättern zu erläutern, welche sich bei 100—110° unter Kohlensäureabgabe ohne Oxydation zersetzen. Sie dachten an Furfurolbildung aus Zucker; doch scheint es mir wahrscheinlicher, daß es sich um Spaltungsvorgänge an organischen Säuren oder aromatischen Stoffen handelt. Auch MAQUENNE¹⁾ befaßte sich mit dem Problem von der Unabhängigkeit der Kohlensäureproduktion von der Sauerstoffaufnahme.

Die Auffassung PFEFFERS bezüglich der Stellung der Alkoholgärung zur vollständigen Zuckeroxydation in der Sauerstoffatmung dürfte wohl derzeit die Mehrheit der Physiologen zu ihren Anhängern zählen, und auch GODLEWSKI²⁾ hat seine früher erhobenen Einwände³⁾ gegen diese Theorie in der letzten Zeit zurückgezogen. Wir dürfen somit den derzeitigen Stand der Frage mit den Worten PFEFFERS⁴⁾ kennzeichnen: „Demgemäß ist es möglich, daß z. B. die Alkoholbildung in der intramolekularen Atmung der typischen Aëroben einer Reaktionskette entspringt, die bei voller Befriedigung des Sauerstoffbedürfnisses gar nicht eingeleitet und angestrebt wird. Hierfür sprechen sogar verschiedene Tatsachen und Erwägungen. Jedenfalls kann bei Sauerstoffzufuhr zu der intramolekularen Kohlensäureabspaltung nicht schlechthin die Verbrennung des Alkohols in den Fällen hinzukommen, in welchen mit und ohne Sauerstoff ein gleiches Quantum von Kohlensäure produziert wird.“

Ein neues hervorragendes Interesse haben die geschilderten Beziehungen zwischen Alkoholgärung und Totaloxydation des Zuckers in der Sauerstoffatmung dadurch erlangt, daß es in einer Reihe von Beobachtungen, welche bereits bei der Darlegung der Alkoholgärung ihre Würdigung fanden (vergl. Bd. I, p. 330) gelungen ist, kleine Mengen Alkohol in normal aërob lebenden Organen höherer Pflanzen nachzuweisen, und daß die genauen Untersuchungen von GODLEWSKI und POLSZENIUSZ²⁾ den chemischen Spaltungsprozeß der intramolekularen Atmung von Keimlingen vollständig mit der Alkoholgärung der Hefe identisch fanden (Bd. I, p. 330). Nun scheint überdies, nach den allerdings noch eingehend zu bestätigenden Untersuchungen von STOKLASA und dessen Mitarbeitern, das Vorkommen von zymaseartigen Enzymen, welche Zucker in Kohlensäure und Alkohol spalten, bei tierischen und pflanzlichen Organen sehr allgemein zu sein (vgl. die näheren Darlegungen (Bd. I, p. 331). Für Pflanzen sind die Angaben allerdings noch spärlich, und hinsichtlich der tierischen Zymasen befinden sich die Fragen im vollen Flusse der Diskussion. Sollte sich das allgemeine Vorkommen derartiger Enzyme bestätigen lassen, so wäre wohl eine neue gewichtige Stütze für die Ansicht gewonnen, daß die Zymase nicht nur im anaëroben Leben einen Bestandteil der Zellen darstellt, wenngleich eine regulatorische Mehrproduktion von Zymase bei Sauerstoffabschluß auch dann nicht ausgeschlossen scheinen würde.

Der im Voranstehenden geschilderten Stellung der Alkoholgärung zur aëroben Veratmung des Zuckers würde auch der Umstand nicht im Wege stehen, daß in einer Reihe von Fällen organische Säuren als intermediäre Produkte der Zuckeroxydation entstehen. Allerdings sind die biochemischen Beziehungen zwischen Alkoholgärung und der Spal-

1) L. MAQUENNE, Compt. rend., Tome XIX, p. 100, 697 (1894). — 2) S. Ann. 5, p. 456. — 3) GODLEWSKI, Jahrb. wiss. Bot., Bd. XIII, p. 522 (1882). — 4) W. PFEFFER, Pflanzenphysiologie, 2. Aufl., Bd. I, p. 555 (1897).

tung des Zuckers in Weinsäure und Oxalsäure, oder in eine fünfgliedrige Kohlenstoffkette und Kohlensäure noch durchaus unklar; Befunde wie diejenigen von HAHN über ein Enzym im Gewebssaft des Arumkolbens, welches Zucker unter Kohlensäureabspaltung und Säurebildung zerstört, sind jedenfalls im Auge zu behalten, und dürften kaum vereinzelte Erscheinungen betreffen. Daß die vollständige Spaltung des Zuckers in der Sauerstoffatmung etwa nach der Stufenleiter: Zucker = Alkohol + CO_2 ; Alkohol + O_2 = Essigsäure; Essigsäure + O_2 = Oxalsäure; Oxalsäure + O_2 = H_2O + CO_2 gerade fortläuft ist, wie wiederholt angedeutet, kaum zu erwarten, wenn auch einige oder alle Teilprozesse im Schema der Zuckerveratmung aufgestellt werden können, und alle im Stoffwechsel bereits beobachtet sind¹⁾. In jedem Stadium können vielmehr die verschiedensten Abzweigungen erfolgen, und derzeit ist der Komplex dieser Reaktionen im Organismus weder definierbar noch auch nur anzudeuten. Hier kann nur physiologisch-chemische Erfahrung den Weg Strecke für Strecke erschließen.

§ 16.

Die vollständige Oxydation der Fette in der Sauerstoffatmung.

Wie im Tierreiche, so erscheinen auch im Pflanzenreiche die Fette sehr häufig als Oxydationsmaterial für die Energiegewinnung durch Sauerstoffatmung: die meisten Samen enthalten im Nährgewebe Fett als die vom Keimling später auszunützenden Vorräte von Atmungs-material. Bei der Keimung verschwindet das Fett, wie an anderer Stelle eingehend dargelegt wurde (Bd. I, p. 127) und es tritt Zucker, Stärke auf. Es ist gänzlich unbekannt, ob alles Fett, bevor es zu Wasser und Kohlensäure im Atmungsprozesse verbrannt wird, das Zwischenstadium des Zuckers passieren muß. Für das tierische Reservofett wurde eine solche Ansicht lange Zeit hindurch vertreten; gegenwärtig sind die Meinungen hierüber geteilt. Eine Notwendigkeit zur Annahme, daß Zucker als Intermediärprodukt vorerst aus Fett gebildet werden muß, ehe die völlige Verbrennung eingeleitet wird, liegt aber gewiß nicht vor. Allerdings könnte man für die Pflanze angesichts der Erfahrung, daß allenthalben, wo Fett auftreten soll, oder eben verschwunden ist: in Samen, Baumästen, Laubblättern etc. Zucker und Kohlenhydrate aufgespeichert werden, die Meinung nicht ganz unbegründet finden, daß eine direkte Oxydation des Fettes ohne vorherige Bildung von Zucker in der Regel nicht stattzufinden scheint. Die gänzlich unbekannten chemischen Beziehungen zwischen Fetten und Zuckerarten lassen gegenwärtig eine endgültige Meinungsäußerung ganz ausgeschlossen erscheinen.

Von Bedeutung erscheint wohl die Beobachtung von GODLEWSKI und POLSZENIUSZ²⁾, daß im sauerstofffreien Raume Ölsamen bei der Keimung keine erhebliche Menge von Kohlensäure produzieren, wonach es den Anschein hat, daß die ersten Spaltungen, welche das Fett nach seiner Hydrolyse erleidet, oxydativer Natur sind. Diese sauerstoff-reicheren Intermediärprodukte, welche in der normalen Sauerstoffatmung aus den Fettsäuren, vielleicht auch aus dem Glycerin zunächst entstehen, sind aber vollständig unbekannt.

1) Ähnliche Bedenken werden auch laut gegen das Abbauschema von J. STOKLASA, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVIII, p. 669 (1895); P. DÖP gibt an, daß Saprolegnia in der anaeroben Zuckerveratmung Glycerinaldehyd bildet. — 2) S. Ann. 5, p. 456.

§ 17.

Die Oxydation anderer stickstofffreier Verbindungen der Fettreihe in der Sauerstoffatmung.

Wenngleich im ganzen Heere der lebenden Organismen der Zucker und die Fette das häufigste und ergiebigste Material zur vitalen Oxydation darstellen, so gibt es doch eine größere Zahl von Belegen dafür, daß Pflanzen imstande sind, mit Hilfe des Luftsauerstoffes eine große Anzahl von Kohlenstoffverbindungen, darunter relativ sehr einfach gebaute Stoffe, zu oxydieren und Betriebsenergie aus solchen Vorgängen zu gewinnen.

Selbst Ameisensäure in sehr verdünnter Lösung (0,04—0,07 Proz.) wird nach DUCLAUX¹⁾ von Hefe ausgenützt und verbrannt, in ähnlicher Weise auch durch *Tyrophthrix tenuis*. PAKES und JOLLYMAN²⁾ gaben für eine Reihe von Bakterien (*B. coli communis*, *B. enteritidis* von Gärtner, *Pneumobacillus Friedländer*) Zersetzung und Oxydation von Natriumformiat in Kohlensäure und Wasser an. Weniger sicher erscheint die ältere Angabe von NÄGELI³⁾, wonach Essigbakterien auch Methylalkohol zu Ameisensäure oxydieren können.

Ein außerordentlich schönes Beispiel von Oxydation verschiedener Stoffe der Fettreihe, vor allem jene des Äthylalkohols zu Essigsäure, bieten die verschiedenen Formen der Essigbakterien, die Erreger der Essiggärung, deren Schilderung hier ihren Platz finden soll.

Daß die Bildung von Essigsäure aus Äthylalkohol ein Oxydationsprozeß ist, bewiesen schon SAUSSURE⁴⁾ und DÖBEREINER⁵⁾, und der letztgenannte Forscher zeigte, daß Platinmohr die Bildung von Essigsäure aus Äthylalkohol vermitteln kann. Im Jahre 1832 erließ die Société de pharmacie ein Preisausschreiben⁶⁾ bezüglich der Eruierung, welche Ursachen bei der Essigbereitung mitspielen, worin gesagt wird, es wäre bekannt, daß Gefäße, in welchen Essig enthalten gewesen sei, zur Essigbereitung geeigneter seien als andere; Bierhefe und tierisches Eiweiß vermöchten jedoch Alkohol nicht in Essigsäure zu verwandeln. 1837 war es bekanntlich KÜTZING⁷⁾, welcher die Essigbildung auf Mikroorganismen zurückführte. Die einschlägigen mikrobiologischen Studien wurden aber erst durch PASTEUR⁸⁾ 1862 wieder aufgenommen. Nach den Untersuchungen von KNIRIEM und MAYER⁹⁾ folgten die berühmten Arbeiten von E. CHR. HANSEN¹⁰⁾ (1879) über die Erreger der Essiggärung, welche bewiesen, daß das „*Mycoderma aceti*“ PASTEURS ein Gemenge verschiedener Bakterien darstelle, und vorläufig zwei Arten: *Bact. aceti* und *Pasteurianum* unterschieden. BROWN¹¹⁾ entdeckte 1886 das *Bact. xyli-*

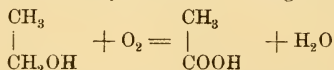
1) E. DUCLAUX, Ann. Inst. Pasteur, Tome VI, p. 593 (1892). — 2) W. C. PAKES u. W. J. JOLLYMAN, Proc. chem. soc., Vol. XVII, p. 39 (1901). — 3) NÄGELI, Theorie der Gärung (1879), p. 110. — 4) SAUSSURE, Recherch. chim. (1804). Wiewers Übersetzung in OSTWALDS Klassikern der exakt. Wiss., Bd. I, p. 53. — 5) J. W. DÖBEREINER, Schweigg. Journ., Bd. LXIII, p. 363 (1831). — 6) Vgl. Schweigg. Journ., Bd. LXV, p. 279, 301 (1832). — 7) KÜTZING, Journ. prakt. Chem., Bd. XI, p. 390 (1837). Später THOMSON, Lieb. Ann., Bd. LXXXIII, p. 89 (1852). — 8) PASTEUR, Compt. rend., Tome LIV, p. 265 (1862); Etudes sur le vinaigre, 1868. — 9) W. V. KNIRIEM u. A. MAYER, Landw. Versuchst., Bd. XVI, p. 305 (1873). — 10) E. CHR. HANSEN, Meddel. fra Carlsberg Laborat., Tome I (1879). — 11) A. J. BROWN, Journ. chem. soc., Vol. XLIX, p. 432 (1886).

num, HANSEN¹⁾ Bact. Kützingianum, und die Arbeiten von HENNEBERG²⁾, PETERS³⁾, ZEIDLER⁴⁾, WERMISCHEFF⁵⁾, LAFAR⁶⁾, BANNING⁷⁾, SAZERAC⁸⁾ und anderer Autoren haben die Zahl der bekannten Essiggärungserreger unter den Bakterien noch bedeutend vermehrt. LAFAR⁹⁾ hat aber auch einen Sproßpilz aufgefunden, welcher auf schwach alkoholhaltigen Nährflüssigkeiten kräftig Essigsäure bildet.

Die Oxydation des Äthylalkohols durch diese Mikroben erfolgt nach HENNEBERG am kräftigsten bei 20–30° C; die Optimaltemperaturen wiesen bei den einzelnen Arten erhebliche Differenzen auf. Die untere Temperaturgrenze der Oxydationsgärung liegt etwa bei 5–8° C. Lichtzutritt hemmt, insbesondere schädigen nach TOLOMEI¹⁰⁾ die stark brechbaren Strahlen. Sauerstoffzutritt ist zum Leben dieser Mikroben unbedingt nötig. Die eben noch erträgliche Alkoholkonzentration liegt für die verschiedenen Arten bei 5–11 Volumprozenten. Die Säurebildung übersteigt nicht eine gewisse niedrig gelegene Grenze. HENNEBERG gibt an, daß für Bact. oxydans 2 Proz. Essigsäure, für acetigenum 2,72 Proz., für acetosum, aceti und Kützingianum 6,6 Proz., für Pasteurianum 6,2 Proz. Essigsäure als oberste Grenze anzunehmen sei. Über 14 Proz. Essigsäure wird wohl von keinem Essigmikroben mehr vertragen¹¹⁾. Die von HIRSCHFELD¹²⁾ angegebene Förderung der Gärung durch sehr kleine Mengen von Mineralsäuren konnte HENNEBERG nicht bestätigen.

Von großer theoretischer Bedeutung war die Auffindung von BUCHNER und MEISENHEIMER¹³⁾, daß „Dauerpräparate“ von Essigbakterien noch immer die oxydierende Wirkung auf Äthylalkohol besitzen und Essigsäure bilden, sowie die „Acetondauerhefe“ noch Alkoholgärung erzeugt. Im wesentlichen ist damit wohl der Nachweis erbracht, daß die Bakterien ein Enzym produzieren, welches Äthylalkohol zu Essigsäure oxydiert; eine Abtrennung des Enzyms von den Bakterienleibern ist jedoch bisher noch nicht gelungen.

Die Oxydation des Äthylalkohols zu Essigsäure:



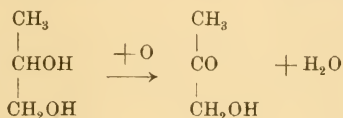
verläuft partiell nur bis Acetaldehyd, welcher sich wohl in kleiner Menge stets als Stoffwechselprodukt der Essigbakterien nachweisen läßt. Nach HENNEBERG¹⁴⁾ bildet Bact. industrium besonders große Quantitäten Acetaldehyd.

Ist kein Alkohol mehr vorhanden, so verbrennen die Bakterien die Essigsäure vollständig zu CO₂ und H₂O. LAFAR¹⁵⁾ und SEIFERT¹⁶⁾ fanden, daß die Säure sogar vollständig aufgebraucht werden kann.

1) HANSEN, Medd. Carlsberg Labor., Tome IV, p. 265 (1894); Compt. rend. trav. lab. Carlsb., Tome 3, Heft 3 (1894). — 2) W. HENNEBERG, Centr. Bakt. (II), Bd. III, p. 223 (1897). — 3) W. PETERS, Bot. Ztg., 1889, p. 405. — 4) A. ZEIDLER, Centr. Bakt. (II), Bd. III, p. 399 (1897); Bd. II, p. 729 (1896). — 5) WERMISCHEFF, Ann. Inst. Pasteur, 1893, p. 213. — 6) LAFAR, Centr. Bakt. (II), Bd. I, p. 129 (1895). — 7) BANNING, Centr. Bakt. (II), Bd. VIII, p. 395 (1902). — 8) SAZERAC, Compt. rend., Tome CXXXVII, p. 90 (1903). — 9) LAFAR, Centr. Bakt., Bd. XIII, p. 687 (1893). — 10) TOLOMEI, Just bot. Jahresber., 1891, Bd. I, p. 528. Hier auch über Elektrizitätseinflüsse. — 11) Vgl. auch O. STEINMETZ, Chem.-Ztg., 1892, p. 1723; Th. BOKORNY, Centr. Bakt. (II), Bd. XII, p. 484 (1904). — 12) HIRSCHFELD, Pflüg. Arch., Bd. XLVII, p. 510 (1890). — 13) E. BUCHNER u. MEISENHEIMER, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVI, p. 634 (1903). — 14) HENNEBERG, Centr. Bakt. (II), Bd. III, p. 933 (1897). — 15) LAFAR, Centr. Bakt. (II), Bd. I, p. 136 (1895). — 16) SEIFERT, Centr. Bakt. (II), Bd. III, p. 394 (1897).

Außer Äthylalkohol können die Essigbakterien nach den Untersuchungen von BROWN¹⁾, SEIFERT und anderen Autoren auch n-Propylalkohol zu Propionsäure und Butyl- und Isobutylalkohol zu den entsprechenden Buttersäuren oxydieren. Sind diese Alkohole verbraucht, so werden aber diese Säuren nicht weiter zu CO₂ und H₂O verbrannt, wie es bei Essigsäure der Fall ist. Methylalkohol, Isopropylalkohol, Amylalkohol werden nicht oxydiert. Die Essigbakterien verarbeiten

ferner nach SEIFERTS Erfahrungen Äthylenglykol $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ | \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$, welcher zu Glykolsäure oxydiert wird. KLING²⁾ fand, daß Bact. xylinum l-Propylglykol zu Acetol oxydiert:



Auf die durch Essigbakterien gleichfalls hervorgerufenen Oxydationen des Glycerins, der Hexite und Hexosen, wurde bereits oben (p. 416) näher eingegangen.

Als Stoffwechselprodukte der Essigbakterien wurde vereinzelt Milchsäure, Bernsteinsäure angegeben, ohne daß man sich noch über die Bedeutung dieser Befunde hätte Rechenschaft geben können.

§ 18.

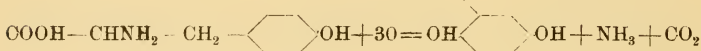
Oxydation stickstoffhaltiger Verbindungen in der Sauerstoffatmung.

Die Verwendung stickstoffhaltiger Substanzen in der Sauerstoffatmung der Pflanzen ist im ganzen noch sehr wenig bekannt. Daß die Sauerstoffatmung auf Kosten stickstoffhaltiger Verbindungen in Betrieb erhalten werden kann, lehren schon die Erfahrungen über aërobe Bakterien der Eiweißfäulnis sowie die leicht mögliche Kultur von Schimmelpilzen auf Lösungen von Albumosen (WITTE-Pepton) oder reinen Aminosäuren oder Alkylaminen. Über die Oxydation zusammengesetzter Ammoniakderivate durch Bodenbakterien hat DEMOUSSY³⁾ spezielle Untersuchungen angestellt. Es wurde bereits in früheren Kapiteln dargelegt, daß Abspaltung von Ammoniak bei der Verarbeitung derartiger Substrate eine große Rolle spielt, und es scheint dies in weiter Verbreitung die Spaltung solcher Substanzen einzuleiten. Veratmet würden demnach die stickstofffreien Spaltungsstoffe. In der Tat kennt man hochoxydierte Endprodukte des Stoffwechsels, wie Harnstoff oder Harnsäure vom Pflanzenreiche nicht. Mehrfach erwähnt wurde bereits das reichliche Auftreten von Oxalsäure als Stoffwechselendprodukt bei der Verarbeitung von Albumosen oder Aminosäuren durch Schimmelpilze. Man kann wohl kaum umhin, diese Säure als Produkt der Sauerstoffatmung anzusehen, welches den Aminosäuren, wahrscheinlich nach vorausgegangener Spaltung in Ammoniak und Oxyfettsäuren entstammt.

1) A. J. BROWN, Journ. chem. Soc., 1886, Vol. I, p. 172. — 2) A. KLING, Compt. rend., Tome CXXVIII, p. 244 (1899); Tome CXXIX, p. 1252 (1899); Tome CXXXIII, p. 231 (1901). — 3) DEMOUSSY, Just bot. Jahresber., 1898, Bd. I, p. 51.

Nach den Versuchen von DIAKONOW¹⁾ ist eine namhafte Kohlen-säurebildung bei *Penicillium* und *Aspergillus* auf Pepton-Chinasäurenährboden ohne Zucker im sauerstofffreien Raume nicht zu beobachten, und es scheint, daß die Verarbeitung solcher Substrate durch Schimmelpilze ohne Sauerstoffzutritt nicht möglich ist. Immerhin wäre an geeigneten Objekten noch nachzuforschen, ob nicht isolierte Ammoniakabspaltung auch im anaëroben Leben möglich ist, wodurch man eine gewisse Direktive erhalten würde, wie im normalen Leben die Verarbeitung der Aminosäuren als Atmungsmaterial erfolgt. Von Bakterien ist es wohl bekannt, daß sie die Aminosäuren auch unter Sauerstoffabschluß im fakultativ anaëroben Stoffwechsel verarbeiten, und daß dabei Produkte entstehen, welche im aëroben Leben nicht gebildet werden: vor allem Phenole, sodann Indol, Skatol.

Ein relativ gut bekanntes Beispiel von oxydativer Verarbeitung von Aminosäuren bietet das Tyrosin, welches durch ein allgemein in Pflanzen verbreitetes Enzym die Tyrosinase, in die stickstofffreie Homogentisinsäure unter Sauerstoffaufnahme übergeführt wird. Hierbei wird Ammoniak abgespalten:



Vom tierischen Stoffwechsel ist dieser Vorgang schon längere Zeit hindurch bekannt; BAUMANN und WOLKOW²⁾ zeigten, daß die Stoffwechselanomalie der Alkaptonurie auf nichts anderem, als auf einem derartigen Prozesse beruht; sie isolierten die Homogentisinsäure aus dem Harn, bestimmten deren Konstitution als Hydrochinonessigsäure, ermittelten ein Verfahren zur quantitativen Bestimmung der Homogentisinsäure und bewiesen experimentell in Fällen von Alkaptonurie, daß verfüttertes Tyrosin als Homogentisinsäure ausgeschieden wird. Weitere Beiträge in dieser Frage lieferten MITTELBACH³⁾ und E. MEYER⁴⁾, und FALTA und LANGSTEIN⁵⁾ verdankt man den Nachweis, daß auch Phenylalanin die Muttersubstanz der physiologischen Homogentisinsäurebildung sein kann.

Im Pflanzenreiche war es bereits lange bekannt, daß manche Organe sich an der Luft rasch dunkel färben; schon SENEBIER⁶⁾ erwähnt diese Erscheinung. In neuerer Zeit beschäftigte sich C. KRAUS⁷⁾ mit der Verfolgung solcher Veränderungen an den tyrosinreichen Knollen von *Dahlia*

1) N. DIAKONOW, Ber. bot. Ges., Bd. IV, p. 2 (1886). — 2) E. BAUMANN u. WOLKOW, Zeitschr. phys. Chem., Bd. XV, p. 228 (1891); BAUMANN, ibid., Bd. XVI, p. 268 (1891). Über das Schicksal des Tyrosins im normalen Stoffwechsel: BLENDERMANN, ibid., Bd. VI, p. 234. — 3) MITTELBACH, Arch. klin. Med., Bd. LXXI, p. 50. — 4) ERICH MEYER, Deutsches Arch. klin. Med., Bd. LXX, p. 443 (1901); Chem. Centr., 1902, Bd. I, p. 364. — 5) W. FALTA u. L. LANGSTEIN, Zeitschr. phys. Chem., Bd. XXXVII, p. 513 (1903); LANGSTEIN u. ER. MEYER, Arch. klin. Med., Bd. LXXVIII, p. 161 (1903) machten auf das Vorkommen eines Laktons der Homogentisinsäure im Alkaptonharn aufmerksam, welches noch wie Tyrosin die Millonsche Probe gibt; W. FALTA, Eiweißstoffwechsel b. Alkaptonurie, Naumburg 1904 (Habil.-Schrift), Biochem. Centr., Bd. III, No. 6/7 (1904). — 6) SENEBIER, Physiolog. végét. (1800), Tome III, p. 117. — 7) C. KRAUS, Ber. bot. Ges., Bd. I, p. 211 (1883). Vgl. auch REINKE, Zeitschr. phys. Chem., Bd. II, p. 263; Bot. Ztg., 1883, No. 5/6. Vgl. über solche Substanzen in *Faba* auch PFEFFER, Beitr. z. Kenntn. d. Oxydationsvorgänge in lebenden Zellen, Leipzig 1889, p. 397.

variabilis. Doch erst GONNERMANN¹⁾ konnte zeigen, daß diese oxydable Substanz nichts anderes ist als Homogentisinsäure, deren Lösungen rasch an der Luft, besonders bei leicht alkalischer Reaktion einen roten, braunen bis schwarzen Ton annehmen. GONNERMANN'S Versuche beziehen sich aber ausschließlich auf die Zuckerrübe, in welcher BERTRAND und später GONNERMANN auch die Tyrosinase, das spezifische auf Tyrosin einwirkende Enzym nachwies. BERTEL²⁾ fand sodann im hiesigen Laboratorium, daß alle Keimpflanzen reichlich Tyrosinase in ihren Wurzeln und Hypokotylen enthalten, welche in aseptischer Autolyse das vorhandene Tyrosin rasch in Homogentisinsäure überführt. Auch fand BERTEL, daß im normalen Stoffwechsel der Keimwurzeln die Homogentisinsäure in den jüngsten Teilen weiter oxydiert wird, und sich nicht anhäuft. Das auf Homogentisinsäure einwirkende Enzym, sowie das aus der Säure entstehende Produkt ist nicht bekannt. Übrigens müssen auch die Bakterien der Eiweißfäulnis über Mittel verfügen, das Tyrosin vollständig zu NH_3 , CO_2 und H_2O zu oxydieren, da HOPPE SEYLER³⁾ als Endprodukte der bei steter ausgeübter Sauerstoffversorgung verlaufenden Eiweißfäulnis nur Ammoniak, Kohlensäure und Wasser fand. Indol und Skatol entstanden gar nicht, Tyrosin wie Leucin nur vorübergehend.

Homogentisinsäure reduziert stark Silbernitratlösung bei Gegenwart von Ammoniak, aber nicht FEHLING'S Lösung. Sie ist in Alkohol und Wasser leicht löslich, etwas weniger gut in Äther. Zur Identifizierung empfiehlt sich, wie ER. MEYER zuerst angab, die Überführung in den gut kristallisierbaren Äthylester.

Es handelt sich anscheinend hierbei um Vorgänge, welche allgemein im Stoffwechsel der Tiere und Pflanzen stattfinden. Bemerkenswert ist die im Verlauf von Reizerscheinungen (Geotropismus, Heliotropismus, Hydrotropismus u. a.) wahrscheinlich ganz allgemein verbreitet vorkommende vorübergehende Hemmung der Weiteroxydation der Homogentisinsäure, wodurch es zu einer temporären Vermehrung des Gehaltes an Homogentisinsäure kommt. Diese von mir⁴⁾ zuerst beobachtete, und in ihrer Bedeutung für die Reizbewegungen noch gänzlich dunkle Erscheinung, wird durch ein auf das Homogentisinsäure oxydierende Wurzelspitzenenzym spezifisch wirksames Antienzym verursacht.

Bezüglich der zuerst durch BERTRAND⁵⁾ in Pflanzen nachgewiesenen Tyrosinase (dieser Autor gab sie für *Russula*-, *Dahlia*- und *Betawurzeln* an) sei auf den § 20 verwiesen.

Von Interesse ist die Beobachtung von BOUGAULT⁶⁾, daß der Gewebssaft von *Russula delica* auch Morphin zu Oxymorphin zu oxydieren imstande ist. Für die Kenntnis der Oxydationsvorgänge stickstoffhaltiger Substanzen in chemischer Hinsicht sei noch auf die interessanten Untersuchungen von VORLÄNDER⁷⁾ hingewiesen.

1) M. GONNERMANN, Pflüg. Arch., Bd. LXXXII, p. 289 (1900); Ber. bot. Ges., Bd. XXI, p. 89 (1903). — 2) R. BERTEL, Ber. bot. Ges., Bd. XX, p. 454 (1902). Auch C. BORGINO, Zeitschr. Verein Rübenzuckerindustrie, 1902, p. 218. — 3) HOPPE-SEYLER, Zeitschr. phys. Chem., Bd. VIII, p. 214 (1884). — 4) CZAPEK, Ber. bot. Ges., Bd. XX, p. 464 (1902); Bd. XXI, p. 229, 243 (1903). — 5) BERTRAND, Compt. rend., Tome CXXII, p. 1215. — 6) BOUGAULT, Compt. rend., Tome CXXXIV, p. 1361 (1902). — 7) D. VORLÄNDER, Ber. chem. Ges., Bd. XXXIV, p. 1637 (1901).

§ 19.

Die Oxydation von Benzolderivaten in der Sauerstoffatmung.

Es besteht kein Zweifel, daß auch Benzolderivate in der pflanzlichen Sauerstoffatmung weit verbreitet partiell und gänzlich oxydiert werden. Hierfür bietet schon das Tyrosin ein Beispiel, und wahrscheinlich trifft im Verlaufe der Eiweißspaltung das Phenylalanin dasselbe Schicksal, vielleicht auch noch andere aromatische Produkte der primären Eiweißhydrolyse. Es sei ferner an die gleichfalls im Voranstehenden berührten Beobachtungen HOPPE-SEYLERs über die völlige Verbrennung der aromatischen Eiweißhydratationsprodukte in der aeroben bakteriellen Eiweißfäulnis nochmals erinnert.

Für Schimmelpilze fand VAN TIEGHEM¹⁾, daß sie Tannin bei Sauerstoffzutritt gänzlich verbrennen; hydrierte Benzolderivate sind, wie vielfache Befunde lehrten, in der Regel sogar leicht im pilzlichen Stoffwechsel oxydabel. So die Chinasäure, welche NÄGELI als treffliches Kohlenstoffs substrat für Pilze kennen lehrte; in der Tat wächst *Aspergillus niger* nach eigenen Beobachtungen auf chinasauerm Ammon fast ebenso gut, wie auf Traubenzucker. EMMERLING und ABDERHALDEN²⁾ gelang es, einen *Micrococcus* aufzufinden, welcher Chinasäure nur bis Protokatechusäure oxydiert, wodurch frühere Beobachtungen von LOEW³⁾ bestätigt und ergänzt werden.

Ein interessanter Fall von Oxydation ist die Bläunung der Schnittflächen des Gewebes vieler Hutpilze, als deren Ursache schon ältere Forscher, wie CANDOLLE⁴⁾, den Zutritt von Luftsauerstoff erkannten. Später befaßte sich besonders SCHOENBEIN mit dieser Erscheinung. BERTRAND⁵⁾ wies nach, daß der oxydierte Stoff phenolartiger Natur sei; er wurde schon durch SCHOENBEIN mit Alkohol aus dem Pilz extrahiert. BERTRAND nannte die Substanz Boletol. An ihrer Oxydation ist eine im Pilzkörper enthaltene Oxydase beteiligt.

LERAT⁶⁾ teilte mit, daß Vanillin durch eine Pilzoxydase zu Dehydrovanillin oxydierbar ist.

Das interessante Gebiet der oxydativen Spaltung des Benzolringes im pflanzlichen Stoffwechsel bedarf einer umfassenden Untersuchung, welche zweifellos eine Reihe bedeutungsvoller biochemischer Aufschlüsse bringen wird.

§ 20.

Die Sauerstoffübertragung auf die zu oxydierenden Stoffe in der vitalen Oxydation. Oxydierende Enzyme oder Oxydasen.

Die Materialien der vitalen Oxydation, in erster Linie die Zuckerarten und Fette, zeigen außerhalb des Organismus der Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffes ausgesetzt, höchstens partiellen Zerfall, wenn man sie unter Ausschluß von Mikrobeninfektion längere Zeit un-

1) VAN TIEGHEM, Compt. rend., Tome LXV, p. 1091 (1867). — 2) O. EMMERLING u. ABDERHALDEN, Centr. Bakt. (II), Bd. X, p. 338 (1903). — 3) O. LOEW, Ber. chem. Ges., Bd. XIV, p. 450. — 4) DE CANDOLLE, Physiologie. Deutsch v. RÖPER, Bd. II, p. 743 (1835). — 5) G. BERTRAND, Compt. rend., Tome CXXXIII, p. 1233 (1901). — 6) R. LERAT, Compt. rend. soc. biol., Tome LV, p. 1325 (1902); Journ. pharm. chim. (6), Tome XIX, p. 10 (1904).

gehindertem Sauerstoffzutritt überläßt. Hierher zählt das Ranzigwerden der Fette, sowie das Eintrocknen der Linolsäureglyzeride; Zuckerlösungen weisen erst nach vielen Jahren eine leichte Gelbfärbung auf, ebenso Zucker im festen Zustande; am auffälligsten sind die Veränderungen an aromatischen Stoffen, welche meist mit Kernkondensationen und Dunkelfärbung verbunden sind. Leicht alkalische Reaktion der Lösungen pflegt die Geschwindigkeit dieser Veränderungen merklich zu erhöhen, indem die Hydroxylionen die Oxydationsprozesse katalytisch beschleunigen. Doch kann man Zerfall in Kohlensäure und Wasser an keiner dieser Substanzen unter keinen Verhältnissen bei niederen Temperaturen feststellen.

DÖBEREINERS Versuche¹⁾ über die Wirkungen des feinverteilten Platins bildeten den allerersten Ausgangspunkt zur wissenschaftlichen Erforschung der Oxydationsphänomene bei niederen Temperaturen. DÖBEREINER zeigte, wie Alkohol zu Essigsäure, Schwefeldioxyd zu Schwefelsäure unter Einwirkung von Platinmohr oxydiert werden kann. REISET und MILLON²⁾ erweiterten diese Erfahrungen durch die bemerkenswerte Entdeckung, daß man bei Gegenwart von Platinmohr vollständige Verbrennung von Kohlenstoffverbindungen schon bei relativ niederen Temperaturen erzielen kann.

Den ersten Schritt zur Anwendung dieser Prinzipien und der Erfahrungen, die sich später an die energisch oxydierenden Wirkungen des Ozons knüpften, auf das Gebiet der Biochemie unternahm jedoch SCHOENBEIN³⁾, welcher mit seltenem Scharfblick beharrlich die Analogien verfolgte, welche sich bezüglich der Bläuung von Guajakharzemulsionen⁴⁾ durch anorganische oxydierende Mittel und durch pflanzliche Gewebsäfte ergaben. Man darf wohl behaupten, daß diesem Forscher bereits alle wichtigen Grundtatsachen bekannt waren, welche heute unsere Kenntnisse von dem Mechanismus der Oxydation im lebenden Organismus begründen. SCHOENBEIN⁵⁾ erkannte, daß der die Selbstbläuung der Gewebe von *Boletus luridus* an der Luft veranlassende Stoff sich ganz analog verhält wie Guajaktinktur. Von selbst bläut sich das Alkohol-extrakt des Pilzes, worin diese Substanz enthalten ist, im Kontakt mit dem Luftsauerstoff nicht; bringt man jedoch die Substanz mit lebendem Pilzgewebe zusammen, so tritt die Bläuung an der Luft ein. SCHOENBEIN wies ferner nach, daß oxydierende Agentien, wie Bleisuperoxyd, die Bläuung der Pilztinktur gleichfalls hervorrufen. In der Folge konnte er feststellen, daß diese „Sauerstoff erregende“ Wirkung lebender Gewebe weit verbreitet in pflanzlichen Organen nachweisbar ist, und er machte darauf aufmerksam, daß „Sauerstoff erregung“ auch durch ätherische Öle, Terpene vermittelt wird. SCHOENBEIN dachte sich, daß die Gewebe eine Substanz enthalten, welche fähig ist, den atmosphärischen Sauerstoff zu ozonisieren und mit dem Ozon eine Verbindung einzugehen, aus der leicht Sauerstoff auf oxydable Stoffe der Zellen übertragen werden kann. Daß das Ozon eine Rolle bei diesen Vorgängen spielt, ist nun durch eine Reihe von Erfahrungen unwahrscheinlich geworden. Ozon wirkt schon in sehr geringen Mengen stark toxisch auf Zellen ein, und

1) J. W. DÖBEREINER, Schweigg. Journ., Bd. LIV, p. 412 (1828); Bd. L XV, p. 443 (1832). — 2) J. REISET u. E. MILLON, Compt. rend., Tome XVI, p. 1190 (1843). — 3) C. F. SCHOENBEIN, Pogg. Ann., Bd. LXVII, p. 97, 233 (1846); Bd. LXXV, p. 351, 357 (1848) sind die ersten Arbeiten. — 4) Hierüber waren die ersten Beobachtungen wohl jene durch VAN DEN BROEK, Jahresber. Chem., 1849—50, p. 455. — 5) SCHOENBEIN, Verhandl. naturforsch. Gesellsch. Basel, 1856, p. 339; Journ. prakt. Chem., Bd. CV, p. 198 (1868); Zeitschr. Biolog., Bd. IV, p. 367 (1868).

kann schon deshalb nicht im Zellinnern dauernd vorkommen [PFEFFER, LIEBREICH¹⁾]. Auch die älteren Angaben über Abgabe ozonisierter Luft bei der Kohlensäureassimilation²⁾ sind nicht richtig gewesen. SCHOENBEIN hat das große dauernde Verdienst, die allgemeine Verbreitung von Sauerstoff übertragenden Substanzen in lebenden Zellen nachgewiesen zu haben. Wie bekannt, wohnt auch dem Wasserstoff-superoxyd die Eigenschaft bei, lebhafte Oxydationswirkungen durch den aus ihm leicht abspaltbaren Sauerstoff hervorzurufen. Es war zuerst TRAUBE³⁾, welcher diesem Stoffe die Bedeutung bei den physiologischen Verbrennungsprozessen zuschrieb und die Lehre aufstellte, daß die Oxydation in der lebenden Zelle durch Bildung kleiner Mengen von Wasserstoffperoxyd eingeleitet werde. HOPPE-SEYLER⁴⁾ bekämpfte diese Ansicht auf das lebhafteste und vertrat die Anschauung, daß Wasserstoff in *statu nascendi* die Oxydationen in der lebenden Zelle einleite, indem er den indifferenten Sauerstoff aktiv mache, die Sauerstoffmoleküle zum Zerfall bringe und der atomistische Sauerstoff Oxydationen veranlasse. Er suchte diese Theorie, welche auch BAUMANN⁵⁾ zu stützen versuchte, experimentell zu bestätigen, so u. a. durch den Nachweis, daß man mit Wasserstoff beladenem Palladiumblech die energischsten Oxydationen auszuführen vermöge. TRAUBES Theorie kommt entschieden die größere Bedeutung zu. Wenngleich manche Forscher, wie REINKE, WURSTER⁶⁾, sich schon zu Anfang auf Seite TRAUBES stellten, so stieß die Peroxydhypothese doch bis zum heutigen Tage auf energischen Widerstand. Dabei machte sich geltend, daß die Versuche zum Nachweis von Superoxyd in lebenden Zellen [CLERMONT, MERCADANTE⁷⁾] sich nicht bestätigen ließen [BELLUCCI⁸⁾]. Ganz besonders hat PFEFFER⁹⁾ Einwände gegen das Vorkommen von H_2O_2 in lebenden Zellen erhoben, indem er darauf hinwies, daß künstlich in Zellen eingeführtes Wasserstoffperoxyd im Zellinhalte abnorme Oxydationswirkungen hervorruft, daß Stoffe, welche wie Cyanin durch Peroxyd leicht entfärbt werden, in der Zelle diese Entfärbung nicht erleiden, daß endlich nach den Erfahrungen von SCHLOSSBERGER und LIERIG Wasserstoffperoxyd durch Hefe leicht zerlegt wird. O. LOEW, sowie BOKORNY¹⁰⁾ äußerten sich gleichfalls zu wiederholten Malen entschieden gegen die Annahme, daß Peroxyde in Zellen entstehen und damit die Sauerstoffübertragung zusammenhänge. In der Tierphysiologie hat PFLÜGER¹¹⁾ die TRAUBESche

1) W. PFEFFER, Beiträge z. Kenntn. d. Oxydationsvorgänge in leb. Zellen, 1889, p. 427; LIEBREICH, Chem. Centr., 1880, p. 589. — 2) SCUTETEN, Compt. rend., Tome XLIV, p. 941 (1856); KOSMANN, Ann. sc. nat. (4), Tome XVIII, p. 111 (1862); POEY, Compt. rend., Tome LVII, p. 348 (1863); JAMIESON, Chem. Centr., 1879, p. 519. — 3) M. TRAUBE, Ber. chem. Ges., Bd. XV, p. 2421 (1882); Bd. XVI, p. 463, 123, 1201; Bd. XVII, p. 1062 (1884); Bd. XXII, p. 1496 (1889). — 4) F. HOPPE-SEYLER, Zeitschr. phys. Chem., Bd. II, p. 22 (1877); Ber. chem. Ges., Bd. X, p. 693; Bd. XII, p. 1551 (1879); Pflüg. Arch., Bd. XII, p. 1 (1877); Bd. XVI, p. 117 (1883); Zeitschr. phys. Chem., Bd. X, p. 35 (1886). Über die Entwickl. d. physiol. Chem. (1884), Festschrift, p. 32. — 5) E. BAUMANN, Ber. chem. Ges., Bd. XVI, p. 2146 (1883); Zeitschr. phys. Chem., Bd. V, p. 244 (1881). — 6) J. REINKE, Bot. Ztg., 1883, p. 97; WURSTER, Ber. chem. Ges., Bd. XX, p. 2934 (1887). — 7) CLERMONT, Compt. rend., Tome LXXX, p. 1591 (1875); MERCADANTE, Ber. chem. Ges., Bd. IX, p. 53 (1876). — 8) BELLUCCI, Ber. chem. Ges., Bd. IX, p. 83 (1876); Bd. XII, p. 136 (1879). — 9) W. PFEFFER, Physiologie, 1. Aufl., Bd. I, p. 374 (1880); Untersuch. bot. Inst. Tübingen, Bd. I, p. 678 (1885); Oxydationsvorgänge, I. c. (1889); Ber. bot. Ges., Bd. VII, p. 82 (1889). — 10) O. LOEW, Ber. chem. Ges., Bd. XXII, p. 146 (1889); TH. BOKORNY, Ber. chem. Ges., Bd. XXI, p. 1100, 1348 (1888). — 11) PFLÜGER, Hermanns Handb. d. Physiol., Bd. IV, Abt. 2, p. 93 (1882).

Theorie abgelehnt. Es sei schließlich erwähnt, daß NÄGELI¹⁾ sich den Hergang der vitalen Oxydation in der Weise vorstellte, daß die Moleküle der oxydablen Substanz und die Sauerstoffmoleküle durch eine spezifische Einwirkung des Protoplasmas gleichzeitig gelockert werden, in einen labilen Zustand geraten, welcher sie zu gegenseitiger Bindung geeignet macht. O. LOEWS Vorstellungen über die vitale Oxydation sind aus diesen Ideen hervorgegangen, und schließen sich an NÄGELIS Hypothese an. NENCKI und SIEBER²⁾ betrachteten die lebenden Eiweißmoleküle als leichtoxydable Stoffe, welche molekularen Sauerstoff reduzieren und atomistischen Sauerstoff erzeugen.

Wir werden auf TRAUBES Hypothese und ihre Bedeutung im Lichte der heutigen physikochemischen Anschauungen noch zurückzukommen haben.

TRAUBES Verdienste liegen aber noch in einer anderen Richtung, indem seine Anschauungen grundlegend wurden für die heutigen Kenntnisse von der Natur und den Eigenschaften der Sauerstoff übertragenden Zellsubstanzen selbst. Schon 1858 war TRAUBE³⁾ zu der Annahme gekommen, daß die Fermente die Fähigkeit besitzen freien Luftsauerstoff aufzunehmen und ihn auf andere passive Stoffe zu übertragen, beziehungsweise deren Oxydation zu veranlassen. Damals sprach er von „Verwesungsfermenten“. Er hob sodann hervor, daß es zahlreiche derartige Fermente gebe, und daß denselben die Vermittlung der Respiration zukomme. 1877 führte TRAUBE⁴⁾ den Namen „Oxydationsfermente“ ein.

In SCHMIEDEBERGS⁵⁾ Studien finden wir weiterhin zum erstenmal die Wichtigkeit der Erscheinung in das rechte Licht gestellt, daß das Stattfinden der Oxydation in den Geweben nicht allein von der Leichtigkeit der Oxydierbarkeit des Stoffmaterials bestimmt werden kann, da z. B. der so leicht oxydierbare Phosphor im Gewebe keine Oxydation erfährt, während Benzylalkohol oder Salicylaldehyd oxydiert werden. Diese Arbeiten bildeten aber auch den Ausgangspunkt der wichtigen Feststellungen von JAQUET⁶⁾, daß selbst wässrige Extrakte tierischer Organe als Sauerstoffüberträger wirken, und daß man daraus die wirksame Substanz, ohne ihre Wirksamkeit zu vernichten, mit Alkohol fällen kann, während Erhitzen auf 100° die wirksame Substanz zerstört. Damit war eine vollständige Parallele zu den übrigen Enzymen geschaffen, und es hat sich die Ansicht immer mehr und mehr Bahn gebrochen, daß die vitalen Verbrennungen in der Sauerstoffatmung durch derartige Oxydasen vermittelt werden.

Für die katalytische Aktion solcher Stoffe bietet insbesondere das von BREDIG⁷⁾ durch Zerstäubung von Platindraht im elektrischen Lichtbogen zuerst hergestellte Platinsol ein instruktives Vergleichsobjekt, welches instande ist, auch ohne Zufügung von Wasserstoffperoxyd Guajakharz-Emulsion zu bläuen, wie es im Organismus weit verbreitete Enzyme ebenfalls vermögen. Gelegentlich der Darlegungen über die Analogien zwischen den Enzymwirkungen und der Katalyse durch

1) C. v. NÄGELI, Theorie der Gärung (1879), p. 43. — 2) M. NENCKI u. SIEBER, Journ. prakt. Chem., Bd. XXVI, p. 1 (1882). — 3) M. TRAUBE, Theorie der Fermentwirkungen (1858), p. 49, 107; Virch. Arch., Bd. XXI, p. 386. — 4) TRAUBE, Ber. chem. Ges., Bd. X, p. 1985 (1877); Bd. XV, p. 659 (1882). — 5) O. SCHMIEDEBERG, Arch. exp. Pathol., Bd. XIV, p. 288 (1881). — 6) A. JAQUET, Arch. exp. Pathol., Bd. XXIX, p. 386 (1892); Compt. rend. soc. biol. (9), Tome IV, p. 65 (1892). — 7) BREDIG, Anorganische Fermente, Leipzig 1901.

Platinsol (Bd. I, p. 62) wurde auch bereits hervorgehoben, daß zur Erklärung der Platinsolkatalyse ganz wohl die Theorie der Zwischenreaktionen herangezogen werden kann, nach der anzunehmen ist, daß das Platin den Sauerstoff vorübergehend bindet und ihn an die oxydable beigemengte Substanz wieder abgeben kann.

In der Folgezeit war man naturgemäß bemüht, Oxydasen in den verschiedenen tierischen und pflanzlichen Organen und Geweben nachzuweisen, und wendete besonders vielfach Reaktionen an, welche bei Gegenwart von Oxydasen durch Oxydation Farbstoffe ergeben. Ein solches Mittel war die schon von SCHOENBEIN vielfältig in Verwendung gezogene Guajaktinktur. Man fand aber bald, daß fast alle Enzympräparate, die man von Diastase und auch anderen Enzymen herstellen konnte, die Reaktion mit Guajaktinktur und Wasserstoffsuperoxyd oder Guajaktinktur allein gaben; ja LINTNER¹⁾ versuchte sogar diese Reaktion als Erkennungsmerkmal für Diastase zu verwenden. Der erste Schritt zur Sonderung der diastatischen und oxydasischen Wirkungen bei Diastasepräparaten ging von JACOBSON²⁾ aus, welcher zeigte, daß man durch höhere Temperaturen die Fähigkeit, die Guajakreaktion hervorzurufen, zerstören kann, ohne die diastatische Wirksamkeit der Präparate aufzuheben. Es gelang ferner GRÜSS³⁾, aus *Penicillium* ein Diastasepräparat zu gewinnen, welches die Guajakprobe nicht gibt. Übrigens wurde bis auf die neueste Zeit die Fähigkeit von Geweben oder Enzympräparaten, sich mit Guajakharzemulsion allein zu bläuen, von der Eigenschaft, die Guajakbläuung nur in Gegenwart von Peroxyd zu erzeugen, nicht genügend geschieden. Die Guajakreaktion, welche auf Oxydation der Guajakonsäure des Harzes [SCHAER⁴⁾] beruht, ist für sich allein für die Gegenwart von Oxydasen durchaus nicht beweisend, sondern tritt mit einer großen Anzahl oxydierender Mittel: Eisenchlorid, Chromsäure, KMnO_4 , Brom, Chlor etc., ebenfalls ein. Nach Zerstörung der Oxydasen durch Hitze darf sie daher, wenn ihre Bedeutung (wie es in den Geweben die Regel ist) auf oxydierenden Enzymen beruht, nicht mehr eintreten. Eine Kritik der Brauchbarkeit der Reaktion hat PAWLEWSKI⁵⁾ geliefert.

WURSTER⁶⁾ zeigte, daß alkalische Lösungen von Dimethyl- und Tetramethyl-p-Phenylendiamin zum Nachweise von Oxydasen ebensowohl brauchbar sind; es entstehen rote Farbenreaktionen. H_2O_2 gibt dieselbe Reaktion. m-Phenylendiamin-chlorhydrat in alkalischer Lösung gibt nach ERLWEIN und WEYL⁷⁾ mit H_2O_2 und HNO_2 keine Reaktion, wohl aber mit Ozon. Viel angewendet wurde die von RÖHMANN und SPITZER⁸⁾ in ihrer erfolgreichen Arbeit über die Oxydasen eingeführte Indophenolprobe: eine verdünnte Lösung von 1 Äqu. α -Naphthol, 1 Äqu. p-Phenylendiamin und 3 Äqu. Na_2CO_3 wird an der Luft durch frischen

1) C. J. LINTNER, Zeitschr. Spiritusindustrie, 1886, p. 563. — 2) J. JACOBSON, Zeitschr. phys. Chem., Bd. XVI, p. 340 (1892). — 3) J. GRÜSS, Festschrift f. Schwendener (1899), p. 187. — 4) SCHAER, Chem. Centr., 1885, Bd. I, p. 711; NEUMANN-WENDER, Österr. Chem.-Ztg., Bd. VII, p. 533 (1904). — 5) BR. PAWLEWSKI, Ber. chem. Ges., Bd. XXX, p. 1313 (1897); E. G. WILLCOCK, Proceed. chem. soc., Vol. XX, p. 197 (1904). Ältere Beobachtungen über die Guajakprobe auch bei JAMIESON, Nature 1878, Vol. XVIII, p. 539. — 6) C. WURSTER, Ber. chem. Gesellsch., Bd. XX, p. 2934 (1887); Bd. XXI, p. 921, 1525, 3195 (1888). — 7) ERLWEIN u. TH. WEYL, Ber. chem. Ges., Bd. XXXI, p. 3158 (1898). — 8) F. RÖHMANN u. W. SPITZER, Ber. chem. Ges., Bd. XXVIII, p. 567 (1895). Die theoretischen Erörterungen dieser Arbeit wurden durch OSTWALD, Zeitschr. physikal. Chem., Bd. XIX, p. 160 (1896) einer Kritik unterworfen.

Leberbrei sehr rasch blaufärbt, und färbt sich ohne Zusatz von oxydasehaltigem Material nur sehr langsam blau. Statt p-Phenylendiamin selbst kann auch dessen Dimethylderivat angewendet werden. Es entstehen hierbei Farbstoffe aus der Reihe der Indamine und Eurhodine. Da bei dieser Reaktion 2 Atome O verbraucht werden, so nahmen RÖHMANN und SPITZER an, daß die Gewebssubstanzen den molekularen Sauerstoff „erregen“. Sie haben auch die Leberoxydase extrahiert. Nach meinen Erfahrungen gelingt diese Reaktion sehr allgemein mit pflanzlichen Geweben und Organen; sie wird aber, wie POHL¹⁾ fand, auch von einigen Pflanzenstoffen nicht enzymatischer Natur. Amygdalin und nicht näher bekannte Stoffe des Tannennadelextraktes, gehindert. Für sich allein genügt diese Reaktion daher ebenfalls nicht zum Aufsuchen oxydasischer Enzyme.

Nach eigenen Erfahrungen lassen sich auch die ungefärbten Reduktionsprodukte von Indigotin, Methylenblau und anderen Farbstoffen in derselben Weise zur Feststellung oxydasischer Wirkungen verwenden. BOURQUELOT²⁾ benutzte Guajaklösung; KASTLE und SHEDD³⁾ die Oxydation von Phenolphthalin zu Phenolphthalein. Ein neueres Mittel ist das „Ursol D“ [Blaufärbung: Utz⁴⁾], ferner nach SAUL⁵⁾ das Verschwinden der roten Färbung von o-Methylaminophenol-sulfat $[-H_2O_2]$. KOBERT⁶⁾ führte das Pyramidon als Oxydase-reagens ein. Hat man bestimmte oxydative Leistungen von Geweben oder Gewebsextrakten vor sich, wie zum Beispiel in den Versuchen von SCHMIEDEBERG und JAQUET die Oxydation von Benzylalkohol zu Benzylaldehyd oder Salizylaldehyd zu Salizylsäure, so dient zum qualitativen Nachweise der Oxydasen das Verschwinden der zugesetzten Substanz aus dem Enzymdigestionsgemische, während in erhitzten Kontrollproben die zugesetzte Substanz unverändert bleibt. So ist die Wirkung der Tyrosinase auf das Tyrosin leicht durch das Verschwinden der MILLONschen Probe und durch das Auftreten von starker Reduktion ammoniakalischer Silberlösung zu verfolgen. Allerdings ist auch bei derartigen Schlüssen auf das Vorhandensein von Enzymen die Möglichkeit der Zerstörung anderweitiger oxydierender Agentien durch das Erhitzen kritisch zu erwägen und in jedem speziellen Falle erst sorgfältig auszuschließen.

Quantitative Feststellungen der oxydativen Wirkungen sind bereits in zahlreichen Fällen vorgenommen worden. Man kann zur Kontrolle der Oxydationskatalyse schon die kolorimetrische Anwendung der angeführten Farbenreaktionen verwenden. Viel besser ist es natürlich, die Menge der noch unveränderten Substanz oder die Menge des jeweils schon gebildeten Oxydationsproduktes direkt quantitativ zu bestimmen. So verglich schon SALKOWSKI⁷⁾ die enzymatische Umwandlung von Salizylaldehyd in Salizylsäure durch verschiedene tierische Organe kolorimetrisch mit der Eisenchloridreaktion; auch SPITZER⁸⁾ untersuchte komparativ die

1) J. POHL, Arch. exp. Path., Bd. XXXVIII. Nach CEVIDALLI, Biochem. Centr., Bd. III, Rf. 1830, gehört auch das Pyridin zu diesen Stoffen. — 2) BOURQUELOT, Compt. rend. soc. biol., Tome XLVI, p. 896 (1896); Chem. Centr., 1897, Bd. I, p. 301. Über das entstehende gefärbte Oxydationsprodukt: G. BERTRAND, Compt. rend., Tome XXXVII, p. 1269 (1903). — 3) KASTLE u. SHEDD, Amer. chem. Journ., Vol. XXVI, p. 527 (1901). — 4) Utz, Chemik.-Ztg., Bd. XXVI, p. 1121 (1902); CHLOPIN, Chem. Centr., 1902, Bd. II, p. 157. Vgl. auch ARNOLD u. MENTZEL, Ber. chem. Ges., Bd. XXXV, p. 2902 (1902). — 5) J. E. SAUL, Chem. Centr., 1903, Bd. I, p. 1376. — 6) KOBERT, Chem. Centr., 1903, Bd. II, p. 262; RÖNIGLON, ibid., 1903, Bd. I, p. 642. — 7) SALKOWSKI, Centr. med. Wiss., Bd. XXXII, p. 913 (1895); Virch. Arch., Bd. CXLVII, p. 1 (1897). — 8) SPITZER, Pflüg. Arch., Bd. LX, p. 303 (1895).

Wirksamkeit verschiedener Organe. Auf Grund der kolorimetrischen Bestimmung der gebildeten Salizylsäure kam MEDWEDEW¹⁾ für die Oxydase (Aldehydase) des Kalbsleberextraktes zu dem Schlusse, daß die Geschwindigkeit der Oxydation unter den angewendeten Versuchsbedingungen der Konzentration des Enzyms direkt, und der Quadratwurzel aus der Konzentration des Salizylaldehydes indirekt proportional war. In diesen sehr beachtenswerten Untersuchungen kam MEDWEDEW weiter zu dem Ergebnis, daß peroxydartige Zwischenprodukte aufzutreten scheinen, und daß die oxydative Wirkung des Leberextraktes bei Gegenwart von Salizylaldehyd rasch erschöpft wird. Ähnliche Experimentaluntersuchungen sind für andere Fälle sehr notwendig, und es erscheint geboten, sich bezüglich der Sicherheit der Resultate MEDWEDEWS noch zurückhaltend zu äußern. Bei allen qualitativen und quantitativen Untersuchungen über Oxydasen ist zu berücksichtigen, daß die oxydasischen Enzymwirkungen durch mannigfache Faktoren quantitativ verringert, ja in ihrem Effekte gänzlich zum Verschwinden gebracht werden können. Schon SCHOENBEIN machte die Erfahrung, daß Gerbstoffe, Blausäure, Eisenvitriol und andere Substanzen auf die Guajakbläuung hemmend wirken; RAUDNITZ²⁾ sah die gleiche Wirkung von Rhodanwasserstoffsäure; HUNGER³⁾ beobachtete, daß nicht nur Gerbstoffe die Oxydasenreaktionen hemmen, sondern auch z. B. der Zucker, welcher in der inneren Flüssigkeit reifer Kokosnüsse gelöst ist. Es ist nach den von mir an geotropisch gereizten Wurzeln gemachten Erfahrungen ferner an Antikatalysatoren: Antioxydasen zu denken, ja selbst reduzierende Enzyme können als Gegenwirkung verursachende Stoffe genannt werden. Es bedarf daher jede quantitative Beurteilung oxydasischer Effekte einer überaus kritischen Behandlung. Nicht in Übereinstimmung mit anderweitigen Befunden an Enzymreaktionen steht die Angabe von BACH und CHODAT⁴⁾, daß die Peroxydase bei der Reaktion selbst vollständig verbraucht wird. Diese Befunde sind noch weiter kritisch zu verfolgen.

BREDIG (l. c., p. 87) hat genau dargelegt, daß die Sauerstoffbindung durch Hämoglobin mit oxydasischen Wirkungen nicht zu verwechseln ist. Das Sauerstoffhämoglobin wirkt sauerstoffspeichernd, indem es den Sauerstoff locker bindet. Die Oxydase der roten Blutzellen aber bewirkt die Sauerstoffübertragung an die oxydablen Substanzen der Gewebe. Dies hat auch RACIBORSKI⁵⁾ in seinen verdienstvollen Untersuchungen über die in den Siebröhren vorkommende Oxydase (RACIBORSKIS „Leptomin“) nicht hinreichend beachtet, als er eine Analogie dieses Stoffes in seiner Wirkung mit dem Hämoglobin aufstellen wollte. PFEFFER und EWART⁶⁾ haben gezeigt, daß das Hämoglobin nicht ohne wirkliche Analoga im pflanzlichen Stoffwechsel dasteht. Eine Reihe von farbstoff erzeugenden Bakterien: *Bact. bruneum*, *cinnabareum*, *Micrococcus agilis*, *Staphylococcus citreus*, *Bacillus ianthinus* bindet nachweislich Sauerstoff vermöge ihrer Pigmente in ähnlicher lockerer Weise,

1) A. MEDWEDEW, Pflüg. Arch., Bd. LXV, p. 249 (1896); Bd. LXXIV, p. 193 (1899); Bd. LXXXI, p. 540 (1900); Bd. CIII, p. 403 (1904). — 2) R. RAUDNITZ, Zeitschr. Biolog., Bd. XLII, p. 91 (1901). — 3) F. W. T. HUNGER, Ber. bot. Ges., Bd. XIX, p. 374 (1901). Auch GRÜSS, Wochenschr. Brauerei, Bd. XVIII, p. 310 (1901). — 4) A. BACH u. R. CHODAT, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVII, p. 1342, 2434 (1904); A. BACH, *ibid.*, p. 3785; CHODAT, Arch. Scienc. phys. nat. Genève, Avril 1903, Avril 1904, Mai 1904. — 5) M. RACIBORSKI, Ber. bot. Ges., Bd. XVI, p. 52, 119 (1898); Flora 1898, p. 362. Vgl. auch S. H. VINES, Ann. of Bot., Vol. XV, p. 181 (1901); MÖLISCH, Milchsäure und Schleimsäure, p. 63 (1901). — 6) PFEFFER u. EWART, Ber. math.-phys. Klasse kgl. sächs. Ges. Leipzig, 27. Juli 1896.

wie es beim Hämoglobin der Fall ist, und es scheint, daß die biologische Bedeutung solcher Farbstoffe tatsächlich in der Fähigkeit, Sauerstoff aufzuspeichern, zu suchen ist.

Es fehlt nicht an Versuchen auf Grund von Oxydasenreaktionen Lokalisationen der Enzyme in den Zellen anzunehmen. DIETRICH und LIEBERMEISTER¹⁾ fanden, daß Körnchen im Zellinhalt von Milzbrandbazillen die Indophenolprobe sehr intensiv geben, und vermuten, daß diese Gebilde schon intravital als Sauerstoffüberträger funktionieren. LILLIE²⁾ sah die bei der Indophenolprobe färbbaren Partien bei der Untersuchung verschiedener tierischer Gewebe hauptsächlich an der Berührungsfläche von Kern und Cytoplasma. Ja, J. LOEB³⁾ glaubt das Recht zu haben, den Zellkern geradezu als ein Oxydationsorgan der Zelle ansehen zu dürfen. Von solchen problematischen Theorien abgesehen, ist aber darauf hinzuweisen, daß SPITZER⁴⁾ aus Leber eine durch Säure fällbare Substanz vom Charakter der Nukleoproteide darstellte, welche in hohem Maße oxydative Wirkungen entfaltete. Unter den wenigen Untersuchungen, welche sich mit einer genaueren Erforschung der Isolierbarkeit und der Eigenschaften von Oxydasen befaßten, hat die Arbeit von SLOWTZOFF⁵⁾ aber gezeigt, daß die oxydierenden Enzyme aus Kartoffeln, Kohl durchaus nicht Nukleoproteidcharakter haben, und weder Phosphor noch Eisen enthalten. An der Hand der kolorimetrisch angewandten Indophenolreaktion erwies sich die Wirkung der von SLOWTZOFF dargestellten Präparate als proportional der Quadratwurzel der Enzymkonzentration.

Nach MEDWEDEW⁶⁾ wird die Leberoxydase durch Trypsin zerstört, weswegen dieser Forscher das Enzym für eine Proteinsubstanz erklärt. Andere Autoren, wie JACOBY⁷⁾, BACH und CHODAT⁸⁾, zweifeln an der Eiweißnatur der Oxydasen.

Mehrfach haben sich interessante Beziehungen zu oxydativen Wirkungen der die Enzyme begleitenden oder vielleicht in ihnen selbst enthaltenen Aschenbestandteile ergeben. BERTRAND⁹⁾ hat zuerst darauf aufmerksam gemacht, daß die von ihm gewonnenen Präparate auf Phenole wirksamer Oxydasen (Lakkase) in ihrer Asche viel Mangan (2,5 Proz.) enthalten, und schrieb diesem Bestandteil einen gewissen Anteil an der Wirkung des Enzyms zu. In der Tat wissen wir, unter anderen durch die Untersuchungen von L. MEYER¹⁰⁾, daß Mangansalze sehr wirksame Sauerstoffüberträger sind, z. B. $MnSO_4$ und $MnCl_2$; dann folgen als nächstwirksame Stoffe die Salze von Kupfer, Eisen, Kobalt, am wenigsten Wirkung entfalten die Salze von Nickel, Zink, Cadmium und Magnesium. Auch TRILLAT¹¹⁾ stellte zahlreiche Versuche an, welche dafür sprechen, daß aromatische Stoffe in eiweißhaltigen Lösungen durch kleine Mengen von Mangansalzen bei schwach alkalischer Reaktion starke Oxydations-

1) A. DIETRICH u. G. LIEBERMEISTER, *Centr. Bakt.*, Bd. XXXII, p. 858 (1903). — 2) R. S. LILLIE, *Centr. Physiol.*, 1902, p. 513. — 3) J. LOEB, *Arch. Entwicklungsmechan.*, Bd. VIII, p. 689 (1899). — 4) W. SPITZER, *Pflüg. Arch.*, Bd. LXVII, p. 615 (1896); *Fortschritt. Mediz.*, Bd. XVI, p. 451 (1898). Vgl. auch BORRINO, *Centr. Physiol.*, Bd. XVII, No. 12 (1903). — 5) B. SLOWTZOFF, *Zeitschr. phys. Chem.*, Bd. XXXI, p. 227 (1900). — 6) AN. MEDWEDEW, *Pflüg. Arch.*, Bd. CIII, p. 403 (1904). — 7) M. JACOBY, *Virch. Arch.*, Bd. CLVII, p. 235 (1899). — 8) A. BACH u. R. CHODAT, *Ber. chem. Ges.*, Bd. XXXVII, p. 42 (1904). — 9) BERTRAND, *Ann. chim. phys.* (7), Tome XII, p. 115; *Compt. rend.*, Tome CXXIV, p. 1032, 1355 (1897); *Bull. soc. chim.* (3), Tome XVII, p. 619, 753 (1897). — 10) L. MEYER, *Ber. chem. Ges.*, Bd. XX, p. 3058 (1887). — 11) A. TRILLAT, *Compt. rend.*, Tome CXXXVII, p. 922 (1903); *Tome CXXXVIII*, p. 94, 274 (1904); *Bull. soc. chim.*, Tome XXXI, p. 807 (1904).

wirkungen erleiden. SPITZER sprach nun ebenfalls bei dem von ihm isolierten oxydativ wirksamen Lebernukleoprotein, welches als eisenhaltig befunden worden war, dem organisch gebundenen Eisen eine Rolle bei der Sauerstoffübertragung zu. SARTHO¹⁾ fand ebenfalls eine pflanzliche Oxydase aus *Schinus molle*, die „Schinoxidase“, eisenhaltig. Er meint, daß auch kupferhaltige Oxydasen vielleicht noch aufzufinden sein werden. Hinsichtlich der Bedeutung des Mangans als Sauerstoffüberträger sei ferner an die interessanten Beobachtungen von LIVACHE²⁾ erinnert, welche gezeigt haben, wie intensiv kleine Beimengungen von Mangan das Eintrocknen, d. h. die Oxydation von Leinöl beschleunigen. Die Hoffnungen, welche man von verschiedenen Seiten auf diese Entdeckungen anorganischer Sauerstoffüberträger gesetzt hat: daß hiedurch die überraschend anwachsende Menge von „Oxydasen“ in ihrer Bedeutung erheblich verringert würde, werden wohl kaum in Erfüllung gehen. Doch dürften die genannten Schwermetallverbindungen als „Zymoexcitatoren“ im Sinne BREDIGS fungieren und ähnlich, wie schwachsaure oder schwachalkalische Reaktion die Wirkung anderer Enzyme stark befördert, auch auf die Wirkung von oxydierenden Enzymen einen mehr oder weniger starken Einfluß nehmen. Messende Versuche fehlen aber auf diesem Gebiete noch ganz, mit Ausnahme einiger quantitativer Ermittlungen von BERTRAND. Als BERTRAND 0,1 g Enzym in 50 ccm Hydrochinonlösung in seiner Wirkung mit Mangan allein und mit Enzym-Mangansalzmischung verglich, erhielt er folgende Werte:

Mit Mangan allein	0,3 ccm Sauerstoff absorbiert
„ Lakkase aus Luzerne allein	0,2 „ O ₂ absorbiert
„ Lakkase + Mangansalz	6,3 „ „ „

BERTRAND nennt diese mineralischen Bestandteile „Cofermente“.

Die rasch fortschreitenden Kenntnisse über die Oxydasen des Tier- und Pflanzenorganismus brachten es mit sich, daß bereits einige Einteilungsversuche, welche Ordnung in das große Heer der einschlägigen Erscheinungen zu bringen bemüht waren, als veraltet zu gelten haben. Dies gilt von der durch BOURQUELOT³⁾ vorgeschlagenen Gruppierung der intracellulären „Sauerstofferreger“ in Ozon, welches von Pflanzenextrakten eine Zeitlang zurückgehalten wird; in Ozonide, welche wie das Chinon energisch oxydierend wirken, aber kochfest sind; in echte Oxydasen und viertens in indirekte Oxydasen, welche nur bei Gegenwart von Wasserstoffperoxyd wirken. Auch die Einteilung von GRÜSS⁴⁾, welcher 1. α -Oxydasen, die schon ohne H₂O₂-Zusatz Guajak bläuen; 2. β -Oxydasen, welche hierzu H₂O₂ brauchen; 3. γ -Oxydasen, die beiderlei Wirkungen besitzen und sehr widerstandsfähig gegen Alkohol sind, unterschied, hat sich nicht als brauchbar erwiesen.

Ich möchte an die Spitze der Besprechung der einzelnen oxydasischen Wirkungen die katalytische Spaltung des Wasserstoffperoxyds stellen, welche allgemein verbreitet tierischen und pflanzlichen Geweben zukommt. Schon THÉNARD⁵⁾ beobachtete, daß Fibrin, Lungengewebe, Nierengewebe, ganz ähnlich wie Platin, Gold oder Silber energisch Wasserstoffsupper-

1) J. SARTHO, Journ. pharm. chim. (6), Tome XI, p. 583 (1900); Tome XIII, p. 464 (1902). — 2) LIVACHE, Compt. rend., Tome CXXIV, 1520 (1897). — 3) E. BOURQUELOT, Journ. pharm. chim. (6), Tome V, p. 465 (1897). — 4) J. GRÜSS, Ber. bot. Ges., Bd. XVI, p. 129 (1898). — 5) THÉNARD, Ann. chim. phys. (2), Tome XI, p. 85 (1819).

oxyd in Wasser und Sauerstoff zerlegen. Die Wirkung ist so allgemein verbreitet zu beobachten, daß BERGENGRUEN¹⁾ annahm, sie komme einem jeden Protoplasma zu. GOTTSTEIN²⁾, welcher die Wasserstoffperoxydkatalase auch für Bakterien sicherstellte, führte die Erscheinung auf Nukleine der Zellen zurück. RAUDNITZ³⁾ war wohl der erste, welcher wenigstens für die Wasserstoffperoxydkatalase durch rohe Milch die Wirksamkeit eines speziellen Enzyms, einer „Superoxydase“ in Anspruch nahm, und auch für die H_2O_2 -Katalase durch Blut gleiche Wirkungen von Superoxydasen wahrscheinlich machte. O. LOEW⁴⁾ wies nun nach, daß solche Enzyme sehr allgemein verbreitet vorkommen: die Katalasen, welche mit den Superoxydasen von RAUDNITZ identisch sind. LOEW unterscheidet eine unlösliche α -Katalase und eine leicht lösliche β -Katalase; erstere dürfte eine Nukleoproteinverbindung der β -Katalase sein. Die Katalasen LOEWS gaben keine Guajakreaktion und keine Indophenolprobe, oxydierten jedoch Hydrochinon. Mit KASTLE und LOEWENHART⁵⁾, welchen wir wertvolle Untersuchungen über die Wasserstoffperoxydkatalase im Anschlusse an die bereits wiederholt genannten Platinsolversuche BREDIGS verdanken, kann ich jedoch LOEWS Meinung nicht zustimmen, wonach die Katalase eine Anhäufung von Wasserstoffperoxyd in der Zelle zu verhindern hat. Die Katalase steht wohl mit Oxydationsvorgängen in der Zelle in Beziehung. BACH und CHODAT⁶⁾ wiesen nach, daß die Katalase mit den reduzierenden Enzymen von Pozzi-Escot nichts zu tun hat. Die Katalase des Blutes untersuchte SENTER⁷⁾ genauer. Die „Hämase“ bläut ebenfalls Guajaktinktur nicht; dies ist also eine von der Peroxydkatalase gänzlich unabhängige Erscheinung. Wichtig ist SENTERs Nachweis, daß die Hämase H_2O_2 -Katalase in neutraler und saurer Lösung eine Reaktion erster Ordnung darstellt. Dasselbe fand ISSAJEW für Hefekatalase. Blausäure wirkt für die Hämase giftig. Überhaupt ergaben sich sehr zahlreiche Analogien zwischen der Wirkung des Platinsols und der Wirkung der Hämase. Es wird noch die Frage zu beantworten sein, ob durch Katalase auch andere Peroxyde als H_2O_2 gespalten werden können. Die Katalase aus *Sterigmatocystis nigra* fanden BACH und CHODAT⁶⁾ auf Äthylhydroperoxyd $C_2H_5 \cdot O \cdot OH$ unwirksam, doch entscheidet dieser Fall noch nicht allgemein über die erwähnte Frage.

SCHOENBEIN war der Ansicht, daß die H_2O_2 -Abspaltung und die Guajakbläuung einem und demselben Stoff zuzuschreiben seien, wenn er auch bereits wußte, daß beide Erscheinungen nicht immer gemeinsam

1) P. BERGENGRUEN, Chem. Centr., 1889, Bd. I, p. 545. — 2) A. GOTTSTEIN, Virch. Arch., Bd. CXXXIII, p. 295 (1893); GOLDSTEIN, Chem. Centr., 1894, Bd. II, p. 442. — 3) R. RAUDNITZ, Centr. Physiol., Bd. XII, p. 790 (1899); Zeitschr. Biolog., Bd. XLII, p. 106 (1902). — 4) O. LOEW, Rep. Agricult. Departm. Washington, 1901; Zeitschr. Biolog., Bd. XLIII, p. 256 (1902); Centr. Bakt. (II), Bd. X, p. 177 (1903). Auch Pozzi-Escot, Bull. soc. chim., Tome XXVII, p. 284 (1902). — 5) A. S. LOEWENHART u. J. H. KASTLE, Amer. chem. Journ., Vol. XXIX, p. 397, 563 (1903). — 6) A. BACH u. R. CHODAT, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVI, p. 1756 (1893); A. J. VANDEVELDE u. J. LEBOUcq, Chem. Centr., 1904, Bd. I, p. 196. Über Hefekatalase: N. WENDER, Chemik.-Ztg., Bd. XXVIII, p. 300 (1904); W. ISSAJEW, Zeitschr. phys. Chem., Bd. XLII, p. 102 (1904); M. E. POZZI-ESCOT, Chem. Centr., 1904, Bd. II, p. 633. Bakterienkatalase: E. LÖWENSTEIN, Münch. med. Wochenschr., Bd. L, No. 50 (1903). Malzkatalase: L. LIEBERMANN, Pflüg. Arch., Bd. CIV, p. 176 (1904). Zuckerrohr: C. A. BROWNE, Biochem. Centr., 1904, Ref. 1015. — 7) G. SENTER, Zeitschr. physikal. Chem., Bd. XLIV, p. 257 (1903); Proceed. Roy. Soc., Vol. LXXIV, p. 201 (1904); O. LOEW, Pflüg. Arch., Bd. C, p. 332 (1903); H. EULER, Arkiv för Kemi, Bd. I, p. 329, 357 (1904); E. REISS, Zeitschr. klin. Med., Bd. LVI, Heft 1 (1905).

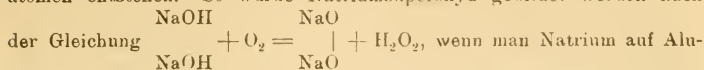
vorkommen müssen. In neuerer Zeit maß noch SPITZER¹⁾ das Oxydationsvermögen tierischer Organe durch die H_2O_2 -Katalyse. LÉPINOIS²⁾ zeigte jedoch, daß die Intensität der Guajakbläuung bei verschiedenen Objekten der Befähigung zur Wasserstoffperoxydkatalyse nicht parallel geht. Wir werden daher, diesen und den erwähnten, von LOEW herrührenden Beweisen folgend, die eigentlichen Oxydasewirkungen von den Katalasewirkungen zu scheiden haben.

An der Hand der Resultate, welche bei fraktionierter Fällung der Oxydase aus *Lactarius* mit Alkohol erhalten wurden, haben CHODAT und BACH³⁾ die Ansicht aufgestellt, daß die bisher als Oxydasen bezeichneten Präparate als Gemische von Enzymen zweierlei Kategorien aufzufassen seien. Die eine Fraktion ist bereits in 40-proz. Alkohol löslich, bläut für sich selbst Guajaktinktur nicht, hat keine weiteren oxydierenden Eigenschaften, ist aber imstande, H_2O_2 zu aktivieren und so als Sauerstoffüberträger zu fungieren. Diese Fraktion wurde als Peroxydase bezeichnet, im Anschluß an die ältere von LINOSSIER⁴⁾ stammende Bezeichnung Peroxydase, für ein aus Eiter durch Alkoholfällung gewonnenes Präparat, welches Guajaktinktur + H_2O_2 bläute, für sich aber keine oxydierenden Eigenschaften besaß. BACH und CHODAT⁵⁾ stellten Peroxydasepräparate aus Kürbisfrüchten und Meerrettigwurzeln dar. Größere Mengen Wasserstoffperoxyd zerstören die Peroxydasen, wie schon SCHOENBEIN beobachtete. Mit dem Begriffe der Peroxydasen decken sich auch die „Anaëroxydasen“ von BOURQUELOT und MARCHADIER⁶⁾. Die zweite in 40-proz. Alkohol fast unlösliche Fraktion der *Laktarius*oxydase soll nach CHODAT und BACH molekularen Sauerstoff unter Peroxydbildung aufnehmen und wird durch Peroxydasen stark aktiviert; dieses Enzym wurde als Oxygenase bezeichnet. Nach der Auffassung der beiden genannten Forscher hätte man es also in den Oxygenasen mit peroxydartigen Verbindungen zu tun, welche erst durch ein zweites Enzym aktiviert werden und Sauerstoff an oxydable Substanzen abgeben. Übrigens haben auch KASTLE und LOEWENHART⁷⁾ behauptet, daß man die oxydierenden Enzyme als organische Peroxyde auffassen kann.

Die erwähnte Ansicht über die Natur der „Oxygenasen“ steht nun auch in genetischen Beziehungen zu der Hypothese von BACH⁸⁾, daß Peroxydbildung eine wichtige Rolle bei den Oxydationsvorgängen in der Zelle spielt: wie man sieht, eine weitere Fortführung der Theorien TRAUBES. Während sich BACH anfangs bezüglich des Vorkommens von Superoxyd in Zellen sehr zurückhaltend ausdrückte, wurde er an der Hand von Reaktionen, die er bei langsam verlaufenden Oxydationen erhielt, in der Ansicht bestärkt, daß Peroxydbildung ein unvermeidliches Zwischenstadium bei allen Oxydationen darstellt. Gleichzeitig stellte auch ENGLER⁹⁾ mit seinen Mitarbeitern WILD und WEISSBERG die all-

1) SPITZER, Pflüg. Arch., Bd. LXVII, p. 615 (1897). — 2) LÉPINOIS, Compt. rend. soc. biol., 29. Mars 1899. — 3) R. CHODAT u. BACH, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVI, p. 606 (1903); Biochem. Centr., 1903. — 4) LINOSSIER, Compt. rend. soc. biol., Tome L, p. 373 (1898). — 5) BACH u. CHODAT, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVI, p. 600 (1903). — 6) BOURQUELOT u. MARCHADIER, Journ. pharm. chim. (6), Tome XX, p. 5 (1903); Compt. rend., Tome CXXXVIII, p. 1432 (1904). — 7) J. H. KASTLE u. A. B. LOEWENHART, Amer. chem. Journ., Vol. XXVI, p. 539 (1901). — 8) A. BACH, Compt. rend., Tome CXIX, p. 286 (1894); Chem. Centr., 1897, Bd. II, p. 828; Compt. rend., Tome CXXIV, p. 951 (1897). — 9) ENGLER u. W. WILD, Ber. chem. Ges., Bd. XXX, p. 1669 (1897); ENGLER u. WEISSBERG, ibid., Bd. XXXI, p. 3046 (1898); ENGLER, ibid., Bd. XXXIII, p. 1090 (1900); Bd. XXXVI, p. 2642 (1903); C. ENGLER, ibid., Bd. XXXVII, p. 49, 3268 (1904);

gemeine Theorie auf, daß superoxydartige Oxydationsprodukte bei allen Autoxydationen durch Anlagerung von zwei oder je zwei Sauerstoffatomen entstehen. So würde Natriumsuperoxyd gebildet werden nach



miniumblech verbrennen läßt. Als Reaktionen auf H_2O_2 kommen vor allem in Betracht die sehr empfindliche Probe mit Titanschwefelsäure (Gelbfärbung), sowie die Chromsäureprobe. Bei der letzteren fügt man 4—5 Tropfen Chromsäure, das gleiche Volumen Amylalkohol zu, worauf bei Schütteln eine indigblaue Reaktion eintritt [GRIGGI¹⁾]. Mit der ENGLER-BACHschen Hypothese von der Rolle der Superoxydbildung bei Oxydationsprozessen steht jedoch die von VAN'T HOFF²⁾ entwickelte Anschauung vom Wesen der Oxydationsprozesse in völligem Widerspruche. VAN'T HOFF nimmt an, daß nicht die molekulare Form des Sauerstoffes wirksam ist, sondern (vielleicht schon vorher vorhandene) Spaltstücke, deren Menge im Falle des Gleichgewichtes $\text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{O}$ sich mit der Quadratwurzel des Sauerstoffdruckes ändern mußte. Diese Spaltstücke sind nun elektrisch entgegengesetzt geladene Ionen, von denen die einen mit dem oxydablen Stoffe sich vereinigen, während die anderen dem Sauerstoff ihre Ladung mitteilen. Da die VAN'T HOFFsche Ansicht gewichtige experimentelle Stützpunkte besitzt, und die (allerdings ebenfalls viele beachtenswerte Gesichtspunkte darbietende) Theorie von ENGLER eine Reihe von Erfahrungen nicht weiter berücksichtigt, ist die gegenwärtige Sachlage mindestens noch unentschieden. Nicht beistimmen kann ich der Meinung BACH und CHODAT³⁾, daß H_2O_2 nur fälschlich als stark toxisch für Tier- und Pflanzenzellen angegeben worden sei, weil ich in den Versuchen dieser Autoren den Nachweis vermisse, daß das darge-reichte H_2O_2 tatsächlich von den Organismen aufgenommen worden ist⁴⁾. BACH und CHODAT⁵⁾ wollen auch die Beobachtung, daß der Preßsaft von Lathraea und verschiedener anderer Pflanzen Jodkaliumstärkepapier bläut, für die Existenz von Peroxydbildung in lebenden Zellen ins Treffen führen. Doch hat Aso⁶⁾ gefunden, daß die Jodkalistärkebläuung der Guajakbläuung durch Pflanzensäfte nicht parallel geht, und die Reaktion auf JK-Stärke auch mit gekochten Säften gelingen kann; über-dies ließ der positive Ausfall der GRIESSschen Reaktion in einigen Fällen auf die Gegenwart von Nitrit schließen. Die Deutung der inter-essanten Versuche von BACH und CHODAT ist daher bisher keine sichere. Ich kann es auch nicht als ausgeschlossen betrachten, daß „Oxygenase“ und Peroxydase miteinander im Verhältnisse von Enzym und Zymo-

ENGLER u. WEISSEBERG, Krit. Stud. über die Vorgänge d. Antioxydation. Braun-schweig 1904. Auch MANCHOT, Lieb. Ann., Bd. CCCXXV, p. 93 (1903). Zur Theorie der Oxydationsprozesse besonders: W. OSTWALD, Zeitschr. physikal. Chem., Bd. XXXIV, p. 248 (1900); R. LUTHER u. N. SCHILOW, *ibid.*, Bd. XLVI, p. 777 (1904). Sodann F. HABER, *ibid.*, Bd. XXXIV, p. 513; HABER u. F. BRAN, *ibid.*, Bd. XXXV, p. 81 (1900).

1) G. GRIGGI, Chem. Centr., 1893, Bd. I, p. 131. Oxydation der blaßblauen Fällung von Ferrocyanalkali mit FeO -Salzen zu Preußischblau: E. BARRALET, Chem. News, Vol. LXXIX, p. 136 (1899). — 2) VAN'T HOFF, Zeitschr. physikal. Chem., Bd. XVI, p. 471 (1897). Auch JORISSEN, Ber. chem. Ges., Bd. XXX, p. 1951 (1897). — 3) R. CHODAT u. BACH, Ber. chem. Ges., Bd. XXXV, p. 1275 (1902). — 4) Vgl. auch O. LOEW, Ber. chem. Ges., Bd. XXXV, p. 2487 (1902). — 5) BACH u. CHODAT, Ber. chem. Ges., Bd. XXXV, p. 2464 (1902); *ibid.*, p. 3943. — 6) K. Aso, Beihefte bot. Centr., Bd. XV, p. 208 (1903); Bull. Agric. Coll. Tokyo, Vol. V, p. 481 (1903).

excitator oder Enzym und Kinase stehen; darüber sind weitere Untersuchungen abzuwarten.

GRÜSS¹⁾ hat versucht, die H_2O_2 aktivierende Peroxydase als „Reversionsenzym“ der Oxydasen aufzufassen; abgesehen von der nicht einwandfreien Ansicht, daß dieselbe Reaktion nach ihren beiden Richtungen durch zwei Enzyme beeinflusst werden soll, fehlt der Nachweis, daß die Peroxydasen Sauerstoff aus jenen Verbindungen abzuspalten vermögen, welche die Oxydasen mit Hilfe aufgenommenen Sauerstoffes bilden.

NASSE²⁾ hatte für die Oxydationen im Organismus ausschließlich den Vorgang der Hydroxylierung in Anspruch genommen, nicht Oxydation durch Spaltung des Sauerstoffmoleküls; es wäre also die primäre Sauerstoffwirkung auf Wasser anzunehmen und die Hydroxylationen würden mit den oxydablen Substanzen reagieren. Auch diese Auffassung bietet bemerkenswerte theoretische Gesichtspunkte. NASSE und FRAMM³⁾ suchten sie durch den Nachweis zu stützen, daß die Guajakreaktion an oxydasehaltigen Gewebssäften auch bei völliger Abwesenheit von Sauerstoff eintreten kann. Nach den Versuchen von PORODKO⁴⁾ wäre aber daran zu denken, daß die von NASSE und FRAMM beobachtete Bläuung schon durch die geringe Menge des in der Flüssigkeit gelösten Sauerstoffes verursacht worden sein könnte.

Die Einteilung der verschiedenen Oxydasen dürfte, wie sonst bei Enzymen, am besten nach dem spezifischen Wirkungskreise der einzelnen Oxydasen zu bewerkstelligen sein. Leider ist bei den meisten Vorkommnissen nicht von diesem Gesichtspunkte aus untersucht worden, und wir finden in den Studien über die Verbreitung der Oxydasen, z. B. jenen PASSERINIS⁵⁾, ausschließlich aromatische, leicht oxydable Substanzen zum Nachweise der Enzyme verwendet, vor allem Guajaktinktur, was natürlich nur Ergebnisse bezüglich der auf solche Substanzen wirksamen Enzyme liefern kann, und Enzyme, welche auf andere Stoffe wirken, gänzlich außer acht läßt. Ein rationelles Studium der Oxydasen hat zur Voraussetzung, daß die auf Oxydationsfähigkeit zu untersuchenden Stoffe der Enzymlösung oder dem Gewebebrei zugesetzt werden und ihre Abnahme und Veränderungen dauernd kontrollierbar sind.

Da dies relativ selten geschehen ist, sind wir gerade bezüglich der Rolle der oxydierenden Enzyme bei der Zersetzung der Atmungs-materialien: Zucker und Fette im Pflanzenorganismus erst äußerst dürftig unterrichtet. Daß tatsächlich oxydierende Enzyme bei der Zerstörung des Zuckers im Körper eine hervorragende Rolle spielen, haben erst in neuester Zeit interessante Versuche von N. SIEBER⁶⁾ gezeigt. SIEBER gewann aus Blutfibrin und Milz verschiedene Enzympräparate: wasserlösliche, neutralsalzlösliche und sowohl in Wasser als auch in Alkohol lösliche Enzyme. Die Präparate gaben Eiveißreaktionen, ihre Asche enthielt Eisen oder Mangan, aber kein Kupfer; die neutralsalzlösliche Fraktion lieferte die Blaufärbung mit Guajakharz allein, aber nicht die Peroxydasereaktion ($H_2O_2 + \text{Guajak}$), ebenso zersetzte sie nicht H_2O_2 , enthielt also keine Katalase; die Indophenolprobe und Guajakolprobe

1) GRÜSS, Ber. bot. Ges., Bd. XXI, p. 356 (1903); Zeitschr. ges. Brauwes., Bd. XXVII, p. 686 (1904). — 2) O. NASSE, Chem. Centr., 1892, Bd. I, p. 173; Rostocker Ztg., No. 363 (1895). Ref. von OSFELD in Zeitschr. physikal. Chem., Bd. XIX, p. 189 (1896). Vgl. auch H. FRIEDENTHAL, Festschrift f. Salkowski (1904). — 3) NASSE u. FRAMM, Pflüg. Arch., Bd. I XLIII, p. 203 (1896). — 4) PORODKO, Beihefte bot. Centr., Bd. XVI, p. 1 (1904). — 5) N. PASSERINI, Nuov. giorn. bot. Ital., Vol. VI, p. 296 (1899). Übersicht von N. WENDER, Chem.-Ztg., Bd. XXVI, p. 1217 (1902). — 6) N. SIEBER, Zeitschr. phys. Chem., Bd. XXXIX, p. 484 (1903).

fiel positiv aus; ebenso verhielt sich die wasserlösliche Fraktion, während sich die dritte Fraktion durch ihren Peroxydasegehalt unterschied. Alle drei Fraktionen zersetzten stark Zucker, so daß die Hälfte des zugesetzten Traubenzuckers schon nach wenigen Stunden, und nach 3 Tagen im Thermostaten mehr als 80 Proz. der Zuckermenge verschwunden war. Hierbei entstand starke Jodoformreaktion, es wurde CO_2 gebildet und Sauerstoff verbraucht. Damit ist wohl die früher etwas schwankende Lehre von der Glykolyse im Blute (CLAUDE-BERNARD, LÉPINE, RÖHMANN und SPITZER) auf besseren Boden gestellt, zumal STOKLASA und CZERNY, FEINSCHMIDT, ARNHEIM und ROSENBAUM¹⁾ und andere Forscher die Spaltung des Zuckers in Kohlensäure und Alkohol im Organismus wahrscheinlich gemacht haben. KOSTYTSCHEW²⁾ und MAXIMOW³⁾ haben ferner über Acetondauerpräparate und Preßsaftpräparate aus *Aspergillus niger* berichtet, welche bei Zusammenbringen mit Zuckerlösung CO_2 -Produktion und O_2 -Aufnahme nachweisen ließen, allerdings wegen der mangelhaften Versuchsmethodik nur in relativ sehr geringem Maße. Gegenüber diesen Versuchen kann ich den von PORODKO⁴⁾ bezüglich seiner Meinung, daß den Oxydasen bei den Atmungsvorgängen keine Bedeutung zukomme, beigebrachten experimentellen Belegen weniger Vertrauen entgegenbringen, da man zum Nachweise der postmortalen Glykolyse jedenfalls möglichst kräftig atmende Objekte unter Zuckerzusatz und genauer quantitativer Kontrolle des letzteren heranzuziehen hat. Da wir dafür Anhaltspunkte haben, daß in der Zuckerveratmung zuerst Spaltungen ohne Sauerstoffaufnahme im Zuckermolekül erfolgen, so dürfte die Glykolyse ein recht komplizierter Vorgang sein, in welchem die Oxydasen nicht direkt primär angreifen müssen, sondern, vielleicht sogar in der Regel, die sekundär entstandenen Spaltungsprodukte des Zuckers oxydieren. Es muß sich nun nicht gerade immer um Alkoholgärung und Zymasewirkung im primären Spaltungsprozesse handeln. WEINLANDS⁵⁾ interessante Erfahrungen über die intramolekulare Atmung von *Ascaris lumbricoides* zeigten, daß der Zucker hier durch das *Ascarisenzym* in CO_2 und Valeriansäure zerfällt. Es muß daher durchaus unbestimmt gelassen werden, worin die Tätigkeit der Oxydasen bei der Glykolyse besteht. Nachzusehen wäre aber jedenfalls, ob sich bei der Glykolyse nicht Oxydationsprodukte des Äthylalkohols nachweisen lassen, vor allem Acetaldehyd, welcher bei der Alkoholoxydation regelmäßig gebildet wird⁶⁾. Ebenso wenig bekannt wie der oxydative Abbau des Zuckers im lebenden Organismus unter dem Einflusse von Enzymen ist die Rolle, welche Enzyme bei der Oxydation und dem Abbau von Fetten in der lebenden Zelle bei der Sauerstoffatmung spielen. MAQUENNE⁷⁾ hatte vor längerer Zeit das Vorkommen leicht oxydierbarer aromatischer Stoffe

1) STOKLASA u. CZERNY, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVI, p. 622 (1903); STOKLASA, Ber. bot. Ges., Bd. XXII, p. 358 (1904); FEINSCHMIDT, Hofmeisters Beitr., Bd. IV, p. 511 (1903); ARNHEIM u. ROSENBAUM, Zeitschr. phys. Chem., Bd. XL, p. 220 (1903). — 2) S. KOSTYTSCHEW, Ber. bot. Ges., Bd. XXII, p. 207 (1904). — 3) N. A. MAXIMOW, ibid., p. 225 (1904). — 4) S. Anm. 4, p. 476. — 5) E. WEINLAND, Zeitschr. Biolog., Bd. XLII, p. 55 (1901); Bd. XLIII, p. 86 (1902); Bd. XLV, p. 113 (1904); Verworn's Zeitschr. allg. Physiol., Bd. I, Ref. p. 255 (1902). Über Zuckerabbau im Tierkörper (intermediäre Oxalsäurebildung) vgl. P. MAYER, Zeitschr. phys. Chem., Bd. XXXVIII, p. 135 (1903). Die von A. BACH u. F. BATELLI: Compt. rend., Tome CXXXVI, p. 1351 (1903) entwickelten Anschauungen über Kohlenhydratabbau dürften kaum so allgemein zutreffen, wie diese Forscher annehmen. Dasselbe gilt bezüglich J. STOKLASA, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVIII, p. 669 (1905). — 6) Vgl. P. SABATIER u. J. B. SENDERENS, Compt. rend., Tome CXXXVI, p. 738, 921 (1903). — 7) L. MAQUENNE, Annal. agron., Tome IV, p. 50 (1879).

in den Geweben fetthaltiger Organe angegeben. Ein Enzym aus gärenden Oliven hat TOLOMEI¹⁾ unter den Namen Olease beschrieben. Es soll das Olivenfett in CO₂, Ölsäure, Essigsäure, Sebacinsäure und andere Fettsäuren spalten, und die Guajakreaktion geben. Außer diesen Angaben, deren Tragweite zweifelhaft ist, wissen wir über die Beteiligung von Enzymen an der Fettoxydation überhaupt nichts und die grundlegenden Arbeiten auf diesem Gebiete sind noch zu liefern.

O. LOEW²⁾ hat die Ansicht geäußert, daß die Stoffe der Fettreihe im Atmungsprozesse durch das Protoplasma selbst oxydiert werden, während die für das Plasma unangreifbaren Benzolderivate durch oxydasische Enzyme oxydiert werden. Ich vermag diesen dualistischen Standpunkt nicht einzunehmen.

Von den Aminosäuren und Eiweißspaltungsprodukte angreifenden Oxydasen ist nur ein Enzym, die Tyrosinase, näher bekannt, welche BOURQUELOT und BERTRAND³⁾ zuerst im Pflanzenreiche auffanden, bei Hutpilzen, wo sie neben einem zweiten Enzym an der Verfärbung der Gewebsschnittflächen beteiligt ist. Durch die Forschungen von FÜRTH, GESSARD, COTTE⁴⁾ wurde gezeigt, daß die Tyrosinase auch im Tierreiche allgemein verbreitet vorkommt. BERTRAND⁵⁾ führte zuerst den Nachweis, daß die beiden in Hutpilzen vorkommenden Färbung der Schnittfläche erzeugenden Enzyme: Tyrosinase und Lakkase sich voneinander trennen lassen, und daß die Lakkase allein auf Hydrochinon und Pyrogallol wirkt, während die Tyrosinase allein in Tyrosinlösungen Dunkelfärbung erzeugt. HARLAY⁶⁾ benützte die Russula-Tyrosinase als Hilfsmittel bei der Aufsuchung von Tyrosin in Verdauungsgemischen. GESSARD⁷⁾ wies das Enzym sodann im Glyzerinanszuge der Pilze nach. BERTRAND⁸⁾ bewies hierauf, daß auch die Rot- und Schwarzfärbung des Zuckerrübensaftes mit einer enzymatischen Tyrosinoxydation zusammenhängt: die Lokalisation der Zuckerrüben tyrosinase, über welche auch EPSTEIN⁹⁾ Mitteilungen machte, ist nach BERTRAND¹⁰⁾ in den Leithündeln zu suchen.

BOURQUELOT und HÉRISSEY¹¹⁾ zeigten, daß ferner die Schwarzfärbung der Hülsenchalen von Vicia Faba durch enzymatische Tyrosinoxydation bedingt ist. Wichtig war sodann der Nachweis von GONNERMANN¹²⁾, daß das im Rübensafte vorhandene Tyrosin bei der Tyrosinasewirkung in Homogentisinsäure übergeht; auch bei der Tyrosinoxydation durch die Hymenomycetentyrosinase gelang ihm der Nachweis der Homogentisinsäure nach dem Verfahren von HUPPERT. Nach den Untersuchungen von BERTEL ist in der Tat nicht daran zu zweifeln, daß die Spaltung des Tyrosins in Homogentisinsäure, Kohlensäure und Ammoniak unter

1) G. TOLOMEI, Chem. Centr., 1896, Bd. I, p. 879. — 2) O. LOEW, Kochs Järesber. Gärungsorg., 1899, p. 286. — 3) E. BOURQUELOT u. G. BERTRAND, Journ. pharm. chim. (6), Tome III, p. 177 (1896); Bull. soc. mycol. France, 1896, p. 18, 27; BOURQUELOT, *ibid.*, 1897, p. 65. — 4) O. v. FÜRTH u. SCHNEIDER, Hofmeisters Beitr., Bd. I, p. 229 (1901); v. FÜRTH, Vergleichende chem. Physiol. d. nied. Tiere (1903), p. 94; BIEDERMANN, Pflüg. Arch., Bd. LXXII, p. 105 (1898); GESSARD, Compt. rend. soc. biol., Tome LIV, p. 1304 (1902); COTTE, *ibid.*, Tome LV, p. 137 (1903); FLOR. M. DURHAM, Proceed. Roy. Soc., Vol. LXXIV, p. 310 (1904). — 5) BERTRAND, Compt. rend., Tome CXXIII, p. 463 (1896). — 6) HARLAY, Journ. pharm. chim. (6), Tome IX, p. 225, 424 (1899); Tome XI, p. 172 (1900). — 7) C. GESSARD, Ann. Inst. Pasteur, Tome XV, p. 593 (1901); *ibid.*, p. 817; Compt. rend., Tome CXXX, p. 1327 (1900); Compt. rend. soc. biol., 22. Mai 1904. — 8) BERTRAND, Compt. rend., Tome CXXII, p. 1215 (1896). — 9) ST. EPSTEIN, Arch. Hyg., Bd. XXXVI, p. 1490. — 10) BERTRAND, Bull. soc. chim., Tome XIV, p. 21. — 11) BOURQUELOT u. HÉRISSEY, Journ. pharm. chim. (6), Tome VIII, p. 385 (1898). — 12) GONNERMANN, Pflüg. Arch., Bd. LXXXII, p. 289 (1900).

Sauerstoffaufnahme zu den allgemein verbreiteten Stoffwechselvorgängen zählt, und daß die Tyrosinase zu den wichtigsten Oxydasen gehört. Die dunkelgefärbten Stoffe, welche aus Homogentisinsäure bei leicht alkalischer Reaktion so schnell entstehen, sind noch nicht näher bekannt. Im Leben des Organismus werden sie nicht gebildet, ohne daß sicherstände, ob daran eine rasch anschließende Weiteroxydation der Säure die Schuld trägt. Die Wirkungssphäre der Tyrosinase ist durch v. FÜRTH und SCHNEIDER¹⁾ untersucht worden bei tierischen Enzymen. Die Präparate waren wirksam auf Tyrosin, Brenzkatechin, Hydrochinon, Oxyphenyläthylamin, nicht aber auf Tyrosin im ungespaltenen Eiweißmolekül. Doch bedürfen diese Erfahrungen noch einer kritischen Weiterführung mit Enzymen verschiedener Provenienz, um die konstanten Eigenschaften der Tyrosinase von den Wirkungen beigemengter Enzyme einigermaßen unterscheiden zu können. Es ist auch noch nicht ganz sicher, ob die NH_3 -Abspaltung und Oxydation des Tyrosins bei der Homogentisinsäurebildung immer als gemeinsame Wirkung eines einzigen Enzyms aufzufassen sind. 0,05 Proz. Alkalizusatz beförderte die Wirkung der von FÜRTH untersuchten Tyrosinasen stark; 0,05 Proz. Essigsäure war hemmend. GESSARD²⁾ sah, daß Gegenwart von H_2O_2 die Tyrosinasewirkung beschleunigte.

Auch Bakterien produzieren Tyrosinase. Dies stellte GESSARD³⁾ für *Bacillus pyocyaneus* fest, LEHMANN⁴⁾ für andere Bakterien. Andere auf Stickstoffverbindungen wirksame Oxydasen kennt man aus dem Pflanzenreiche nicht. Auf tierphysiologischem Gebiete hat man Bildung von Harnsäure aus Nukleinbasen in Autolysengemischen beobachtet⁵⁾.

Naturgemäß haben wir ferner zu den Oxydasen zu rechnen das von BUCHNER und MEISENHEIMER entdeckte Enzym der Essigsäurebakterien, welches unabhängig von der sonstigen Lebenstätigkeit dieser Mikroben Alkohol in Essigsäure überführt. Es dürfte nun wohl auch keine Schwierigkeit mehr bieten, die Wirkungssphäre dieser Oxydase, die man als Acetase bezeichnen kann, genauer abzugrenzen und zu bestimmen, welche von den bei den Essigsäuregärern beobachteten Oxydationen (vergl. p. 416) auf Rechnung dieses Enzyms zu stellen sind. Nach HENNEBERG und WILKE⁶⁾ dürfte die Guajak- H_2O_2 -Reaktion, welche Essigbakterien häufig geben, nicht auf eine Peroxydase zu beziehen sein, da diese Reaktion durch Siedehitze nicht aufgehoben wird.

OMELIANSKI⁷⁾ hat sich vergeblich bemüht, die hypothetische Oxydase bei den Nitritmikroben nachzuweisen. Erwähnt sei, daß nach den Angaben SARTHOU⁸⁾ Kaliumferrocyanid durch die Oxydase aus der Rinde von *Schinus molle* (Schinoxidase) oxydiert werden kann.

Nicht sehr klar ist trotz der ziemlich umfangreichen einschlägigen Literatur die Wirkung der sog. Oenoxydase des Weines, worüber Arbeiten von TOLOMEI, CAZENEUVE, BOUFFARD, MARTINAUD, LABORDE⁹⁾

1) v. FÜRTH u. SCHNEIDER, Hofmeisters Beitr., Bd. I, p. 229 (1901). — 2) GESSARD, Compt. rend. soc. biol., Tome LV, p. 637 (1903); Compt. rend., Tome CXXXVIII, p. 774 (1904). — 3) GESSARD, Compt. rend. soc. biol. (10), Tome V, p. 1033 (1898). — 4) K. B. LEHMANN, Münch. med. Wochenschr., Bd. XLIX, p. 340 (1902). — 5) Vgl. hierüber SPITZER, Pflüg. Arch., Bd. LXXVI, p. 192 (1899); A. SCHITTENHELM, Zeitschr. phys. Chem., Bd. XLII, p. 251 (1904); H. WIENER, Arch. exp. Path., Bd. XLII, p. 373; R. BURIAN, Zeitschr. phys. Chem., Bd. XLIII, p. 497 (1905). — 6) HENNEBERG u. WILKE, Centr. Bakt. (II), Bd. IX, p. 725 (1902). — 7) OMELIANSKI, Centr. Bakt. (II), Bd. IX, p. 113 (1902). — 8) SARTHOU, Journ. pharm. chin. (6), Tome XI, p. 482 (1900); Tome XII, p. 104; Tome XIII, p. 464 (1901). — 9) TOLOMEI, Just bot. Jahresber., 1896, Bd. I, p. 266; CAZENEUVE, Compt. rend., Tome CXXIV, p. 406, 781; BOUFFARD, ibid., p. 706 (1897); Kochs Jahresber., 1898, p. 302, 303; LABORDE, Compt. rend., Tome CXXVI, p. 536 (1898).

und anderen Forschern vorhanden sind. Das Enzym bläut Guajak sehr schnell, wirkt auf die Weinfarbstoffe, aber angeblich auch auf die Bouquetstoffe des Weines, so daß alle Veränderungen beim Altern der Weine durch das Enzym zustande kommen sollen.

Infolge der Auswahl der Reagentien bei der Untersuchung auf Oxydasen sind die Enzyme, welche auf aromatische Stoffe oxydierend einwirken, wohl am besten gekannt. Die ersten Beobachtungen über solche Enzyme wurden 1883 durch YOSHIDA ¹⁾ am Saft des japanischen Lackbaumes (*Rhus vernicifera*) gemacht. Der austretende Saft färbt sich an der Luft schnell dunkel. Er enthält, wie BERTRAND ²⁾ nachwies, ein leicht oxydables Phenol: das Lakkol, und eine beim Kochen unwirksam werdende, die Oxydation katalysierende Substanz, BERTRANDS Lakkase. Die Lakkase oxydiert Hydrochinon zu Chinon, auch Pyrogallol unter CO₂-Abspaltung, wirkt auch auf Gallussäure und Tannin, und bläut Guajaktinktur. Oxydabel sind viele zwei- und mehrwertige Ortho- und Paraphenole und Polyamine. BERTRAND ³⁾ benannte auch das von ihm und BOURQUELOT ⁴⁾ näher untersuchte ähnlich wirksame Enzym von Hutzpilzen als Pilzlakkase. Dieses Enzym oxydiert Anilin, o- und p-Toluidin, o-, m- und p-Kresol, Hydrochinon, Pyrogallol, Resorcin, Guajakol, Eugenol, auch das in Wasser unlösliche o-, m- und p-Xylenol; α -Naphthol gibt Violettfärbung, β -Naphthol keine Färbung. Essigsäurezusatz soll die Wirkung befördern. Ein ähnliches Enzym produziert wohl auch Hefe ⁵⁾.

Die gewöhnliche Oxydasereaktion mit Guajaktinktur, die Indophenolprobe, die Proben mit Phenylendiaminen gehen sehr häufig parallel, wie z. B. bei der Oxydase in den Wurzelspitzen, welche auf Homogentisinsäure einwirkt, und wie aus den Untersuchungen von Aso ⁶⁾ hervorgeht. Doch kennen wir, worauf GRÜSS ⁷⁾ mehrfach aufmerksam gemacht hat, Oxydasen, welche keine Guajakbläuung liefern, wohl aber mit salzsaurem Tetramethyl-p-Phenylendiamin die violette Reaktion geben. Dahin gehört die Oxydase aus Bierhefe, die Oxydase aus *Ustilago*, und die „Spermase“ aus Gerstenmalz. GRÜSS nannte diese Oxydasen zur Unterscheidung von der auf Guajak wirksamen Lakkase „Aminoxydasen“.

In der Frucht von *Diospyros Kaki* wurde durch Aso und SAWAMURA ⁸⁾ eine Oxydase nachgewiesen, welche auf Tannin einwirkt. Auch die Farbe des schwarzen Tees wird nach Aso und Pozzi-ESCOT ⁹⁾ durch eine derartige Oxydase, die auf die Gerbsäure einwirkt, hervorgerufen; die Rötung der Sumachblätter im Laufe der Vegetationsperiode soll ebenfalls mit einer auf das Tannin einwirkenden Oxydase im Zusammen-

1) YOSHIDA, Journ. chem. Soc., 1883. — 2) BERTRAND, Compt. rend., Tome CXVIII, p. 1215 (1894); Tome CXX, p. 266; Tome CXXI, p. 166 (1895); Tome CXXII, p. 1132 (1896). — 3) BERTRAND, Compt. rend., Tome CXXIII, p. 463 (1896). — 4) BOURQUELOT u. BERTRAND, Compt. rend., Tome CXXI, p. 783 (1895); Bull. soc. Mycol., 1896, p. 18, 27; BOURQUELOT, Compt. rend., Tome CXXIII, p. 260, 315, 423 (1896); Journ. pharm. chim. (6), Tome IV, p. 145, 241 (1896). — 5) Hierzu: W. ISSAJEW, Zeitschr. phys. Chem., Bd. LXII, p. 138 (1904). — 6) Aso, Bull. Agric. Coll. Tokyo, Vol. V, p. 207 (1902). — 7) J. GRÜSS, Wochenschr. Brauerei, Bd. XVIII, No. 24; Centr. Bakt. (II), Bd. IX, p. 448 (1902); Wochenschr. Brauerei, 1899, No. 40; Bot. Centr., Bd. LXXXV, p. 8 (1901); Ber. bot. Ges., Bd. XX, p. 212 (1902). — 8) K. Aso, Botan. Magaz. Tokyo, Vol. XIV, p. 179, 285 (1900); S. SAWAMURA, Bull. Agric. Coll. Tokyo, Vol. V, p. 237 (1902). 9) Aso u. EMM. POZZI-ESCOT, Chem. Centr., 1903, Bd. I, p. 243. Über Teegärung auch WAGHEL, Chemik.-Ztg., 1903, p. 280.

hange stehen. Nach LÉPINOIS¹⁾ enthalten Aconitum- und Belladonna-wurzel eine auf Guajak, Resorcin, Hydrochinon, Pyrogallol wirksame Oxydase. VADAM²⁾ konstatierte in Stengel und Blättern von Helleborus eine Oxydase, welche Guajaktinktur allein bläute und auf Resorcin unter CO₂-Abgabe einwirkte; ihre Asche enthielt kein Mangan, jedoch Eisen. Auch in Gummiarten wurden Oxydasen gefunden; BERTRAND³⁾ wies Lakkase in Gummi arabicum nach.

Von weitergehendem Interesse ist die Beobachtung von O. LOEW⁴⁾, wonach die Oxydase aus Tabakblättern nicht nur Gerbstoff, sondern auch Nikotinsalze unter Ammoniakbildung zerlegt. Da auch Aspergillus niger instande ist, Nikotinsäure zu spalten, so wäre die Wirkung der Oxydasen auf Pyridinderivate noch näher zu prüfen.

Nach CARLES⁵⁾ soll der eigentümliche Geruch der Valerianawurzel erst beim Trocknen durch eine Enzymwirkung entstehen. Die vorhandene Oxydase ist manganhaltig, wirkt auf Guajaktinktur, Guajakol und Hydrochinon. Eine Oxydase, die auf die genannten Phenole wirkt, beschrieb endlich auch KHOURI⁶⁾ von den Blättern des Corchorus olitorius. Noch ohne Analogon im Pflanzenreiche ist das von SCHMIEDEBERG⁷⁾ zuerst aufgefundene Enzym, welches Salizylaldehyd zu Salizylsäure oxydiert. ABELOUS und BIARNES⁸⁾ nannten es Salizylase. Es ist noch unbestimmt, ob die von POHL⁹⁾ festgestellte enzymatische Oxydation von Formaldehyd zu Ameisensäure von demselben Enzym herrührt. Allgemein kann man von Aldehydasen sprechen. Die Eigenschaften dieser Enzyme hat weiterhin JACOBY¹⁰⁾ studiert.

Schließlich sei noch erwähnt, daß Aso die Existenz von Zymogenen für die pflanzlichen Oxydasen wahrscheinlich zu machen getrachtet hat.

2. Abschnitt: Die Resorption chemisch gebundenen Sauerstoffes.

§ 21.

Die Anaërobiose.

Der alte biologische Lehrsatz, daß Organismen ohne freien Sauerstoff dauernd nicht am Leben erhalten werden können, wurde 1861 durch die fundamentalen Versuche PASTEURS¹¹⁾ in seiner allgemeinen Gültigkeit widerlegt.

1) E. LÉPINOIS, Journ. pharm. chim. (6), Tome IX, p. 49 (1899). Digitalis: BRISSEMOREL u. JOANNE, ibid., Tome VIII, p. 481 (1898). — 2) VADAM, Just bot. Jahresber., 1899, Bd. II, p. 63; für Vitis: CH. CORNU, Journ. pharm. chim. (6), Tome X, p. 342 (1899). — 3) Vgl. auch BOUQUETLOT, Compt. rend. soc. biol., Tome XLIX, p. 25 (1897); STRUVE, Lieb. Ann., Bd. CLXIII, p. 160. — 4) O. LOEW, U. S. Agricult. Department Washington, 1899; Centr. Bakt. (II), Bd. VII, p. 673 (1901). Auch BEHRENS, ibid., p. 1. — 5) P. CARLES, Journ. pharm. chim. (6), Tome XII, p. 148 (1900). — 6) KHOURI, Just bot. Jahresber., 1900, Bd. II, p. 44. — 7) SCHMIEDEBERG, Arch. exp. Pathol., Bd. XIV, p. 288, 379; J. E. ABELOUS, Compt. r. soc. biol., Tome LVI, p. 997 (1904) fand Oxydation von Salizylaldehyd auch durch Kartoffelsaft. — 8) ABELOUS u. BIARNES, Archiv. de physiol., 1895, p. 195, 239. Vgl. auch ABELOUS u. ALOY, Compt. rend., Tome CXXXVI, p. 1573 (1903). — 9) J. POHL, Arch. exp. Pathol., Bd. XXXVIII, p. 65. — 10) JACOBY, Virch. Arch., Bd. CLVII, p. 235 (1899); Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXX, p. 135 (1900); Bd. XXXIII, p. 128 (1901). — 11) L. PASTEUR, Compt. rend., Tome LII, p. 344, 1260 (1861); Tome LVI, p. 416, 1489 (1863); Bull. soc. chim., 1861, p. 61, 79; Compt. rend., Tome LXXV, p. 784 (1872); Tome LXXX (1875); Etude sur la bière (1876), p. 274 und andere Stellen.

PASTEUR experimentierte mit Glaskolben, welche in ihrem Halse in ein engeres, nach abwärts gebogenes Rohr ausgezogen waren. Die Kolben wurden mit Nährlösung beschickt und sodann die Luft aus dem Kolbeninhalte durch Kochen entfernt, während die Rohrmündung in Quecksilber tauchte. Nach dem Erkalten brachte PASTEUR eine geringe Flüssigkeitsmenge, welche Spaltpilze oder Hefe enthielt, durch den Quecksilberverschluß in den Kolben ein. Nun konnte tagelang eine Vermehrung des Aussaatmaterials beobachtet werden.

Damit war jedenfalls zunächst der Beweis erbracht, daß es Organismen gibt, worunter auch die Hefe zu zählen ist, welche mit minimalen Sauerstoffmengen ihr Leben fristen können. Da aber die sich entwickelnden Mikroben diese minimalen O-Mengen bald aufzehren müssen, so darf angenommen werden, daß der größte Teil ihrer Entwicklung gänzlich ohne Sauerstoff vor sich gegangen ist.

Die experimentellen Erfahrungen PASTEURS wurden in den 70er Jahren durch TRAUBE, FITZ, NENCKI, HÜFNER¹⁾ für Hefen und Spaltpilze vollkommen bestätigt.

Wir verdanken den klassischen Untersuchungen PASTEURS auch den Nachweis für Hefe (Mucorhefe verhält sich nach FITZ analog), daß die Sauerstoffentziehung nur dann vertragen wird, wenn vergärbare Zucker zur Verfügung steht: wenn also die nötige Betriebsenergie aus dem Zucker durch Alkoholgärung gewonnen werden kann. Milchsücker, welchen Hefe nicht spalten kann, vermag daher das anaerobe Leben der Bierhefe nicht zu unterhalten.

Trotz anfänglicher Zweifel [HOPE-SEYLER²⁾] zeigte der Lauf der Erfahrung, daß nicht wenige Spaltpilze zum Unterschiede von Hefe und vielen Bakterien mit der Eigenschaft sowohl bei Sauerstoffzutritt, als bei Sauerstoffabschluß existieren zu können, durch Sauerstoffzutritt in ihrem Wachstum gehemmt werden, und nur unterhalb einer sehr kleinen Grenzkonzentration von Sauerstoff normal zu gedeihen vermögen. Seit LIBORIUS³⁾ (1886) unterscheidet man diese Formen als obligat anaerobe von den fakultativ anaeroben Organismen. Die dauernde absolute Anaerobie wurde insbesondere durch BEIJERINCK⁴⁾ in seinen kritischen Versuchen an *Granulobacter butylicum* gezeigt (1893). Solche Organismen sind daher als andere Betriebsenergiequellen als Sauerstoff angepaßt anzusehen. Wie erwähnt, hatte PASTEUR die Alkoholgärung als eine derartige Betriebsenergiequelle erkannt. Später lernte man die anaerobe Milchsäuregärung als einen analogen Vorgang kennen. In noch anderen Fällen wird aber der Zucker in eine Reihe von Produkten gespalten, worunter CO₂, Wasserstoff, Methan, Buttersäure sehr gewöhnlich gebildet werden. Der ganze Charakter dieser letzterwähnten Vorgänge ist der von Reduktionsprozessen: mit Ausnahme der Kohlensäure erscheinen nur sauerstofffreie oder sehr sauerstoffarme Verbindungen im Stoffwechsel aus dem Zucker in diesen Fällen gebildet.

1) M. TRAUBE, Ber. chem. Ges., Bd. VII, p. 876; Bd. X, p. 510 (1877); A. FITZ, *ibid.*, Bd. IX, p. 1352 (1876); A. MAYER, Landw. Jahrb., Bd. IV, p. 982 (1875); G. HÜFNER, Journ. prakt. Chem., Bd. XIII, p. 475 (1876); M. NENCKI, *ibid.*, Bd. XIX, p. 337 (1879); LACHOWICZ u. NENCKI, Pflüg. Arch., Bd. XXXIII, p. 1 (1884); NENCKI, Zur Biologie der Spaltpilze, 1880; Arch. exp. Pathol., Bd. XXI, p. 299 (1886); HARTOG u. SWAN, Report. Brit. Assoc., 1886, p. 706. — 2) HOPE-SEYLER, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. VIII, p. 214 (1884). — 3) LIBORIUS, Zeitschr. Hyg., Bd. I, p. 115 (1886). — 4) BEIJERINCK, Kochs Jahresber., 1893, p. 264.

Eine solche Gewinnung chemisch gebundenen Sauerstoffes ist nun bei Anaëroben etwas ungemein Verbreitetes. Es ist nicht nur Zucker, welcher diesen vitalen Reduktionen unterworfen wird. Wohl wachsen viele obligat-anaërobe Bakterien: Rauschbrand-, Tetanusbazillen [SMITH ¹⁾] nicht ohne Zucker, doch können von diesen und anderen Mikroben noch viele organische und anorganische Sauerstoffverbindungen reduziert werden. Dies hat besonders BEIJERINCK in seiner biologischen Bedeutung erkannt. KEDROWSKI ²⁾ hat in der Verfolgung einschlägiger Ideen sogar wahrscheinlich zu machen gesucht, daß bei Symbiose aërober mit anaëroben Bakterien, die ersteren enzymartige Stoffe erzeugen, welche für die Anaëroben chemisch gebundenen Sauerstoff liefern. Die Bedeutung der sauerstoffreichen und leicht spaltbaren Zuckerarten für die Anaëroben ist allerdings überwiegend groß, wie neuerdings auch CHUDJAKOW ³⁾ näher ausgeführt hat. Interessanterweise ist bei den Fakultativanaëroben der Nährwert des Zuckers nicht derselbe bei Sauerstoffzutritt wie bei Sauerstoffabschluß. So verarbeitet *Bac. subtilis* nach CHUDJAKOW Dextrose nur bei aëroben Wachstum besser als Glycerin; in komprimiertem O₂ wächst er auf Glycerin sogar besser, in reinem O₂ bei normalen Druck gedeiht er gleich gut auf Glycerin und Zucker.

Übrigens ist der scharfe Gegensatz zwischen Aëroben und Anaëroben, wie er anfangs in den Arbeiten PASTEURS hervortrat, im Laufe der erweiterten biologischen Erfahrungen überbrückt worden; gemeinsam ist den Anaëroben nur die Fähigkeit, ihren Sauerstoff aus chemischen Verbindungen beziehen zu können, und andere Betriebsenergiequellen ohne Sauerstoffgewinnung wie Alkohol- oder Milchsäuregärung des Zuckers auszunützen. Sonst sind anaërobe und sauerstoffbedürftige Lebewesen als extreme Fälle durch eine lange Stufenleiter von Bindegliedern verkettet, und man kann mit BEIJERINCK ⁴⁾ sagen, daß die strengen Anaërobier auf eine minimale Sauerstoffspannung abgestimmt sind, während die gewöhnlichen Aëroben der normalen O₂-Pressung bedürfen. Sehr schöne Illustrationen zu den Differenzen im Optimum der Sauerstoffspannung liefern die Versuche ENGELMANN'S ⁵⁾, welche die Ansammlung der verschiedenen O₂-bedürftigen Bakterien in konzentrischen Ringen um O₂ produzierende Algenzellen zeigten, sowie die Versuche BEIJERINCK'S ⁶⁾ mit „Atmungsfiguren“ im hängenden Tropfen. Über die schädlichen Wirkungen des Luftsauerstoffes auf streng anaërobe Formen sind die Resultate von CHUDJAKOW und SCHOLTZ ⁷⁾ zu vergleichen. An anderer Stelle wurde dargelegt, wie auch bei höheren Gewächsen die Befähigung zur fakultativen Anaërobie häufiger ist, als noch vor kurzem angenommen worden war. Auch sei schließlich darauf hingewiesen, daß PÜTTER ⁸⁾ in *Spirostomum ambiguum* eine Ciliatenform entdeckt hat, für welche die Sauerstoffspannung in der Atmosphäre schon schädlich wirkt; die Tiere sind augenscheinlich dem geringen Sauerstoffgehalte des Sumpfwassers angepaßt.

Sehr passend kann man die Fähigkeit von Bakterien, chemisch gebundenen Sauerstoff zu assimilieren, dadurch zeigen, daß man den

1) SMITH, Centr. Bakt., Bd. XVIII, p. 1. — 2) W. KEDROWSKI, Zeitschr. Hyg., Bd. XX, p. 358 (1895). — 3) N. CHUDJAKOW, Centr. Bakt. (II), Bd. IV, p. 389 (1898). — 4) BEIJERINCK, Arch. Néerland. (2), Tome II, p. 397 (1899). — 5) ENGELMANN, Bot. Ztg., 1881, p. 441; 1882, p. 338; 1888, p. 696. Abbild. in Med. Akad. Wet. Amsterdam, 1894. — 6) BEIJERINCK, Centr. Bakt., Bd. XIV, p. 837. — 7) SCHOLTZ, Just bot. Jahresber., 1898, Bd. I, p. 60. — 8) A. PÜTTER, Zeitschr. allg. Physiol., Bd. III, p. 363 (1904).

anaërob eingerichteten Kulturen Farbstoff zusetzt, welche wie Indigkarmin, Methylenblau u. a. durch den Übergang in Leukoprodukte ihre Verarmung an Sauerstoff anzeigen, die dann im Umkreise um jede Kolonie der Platten sichtbar wird.

KITASATO und WEYL¹⁾ haben gezeigt, daß oxydierende Stoffe, wie chromsaure Alkalisalze, Chlorate, Jodate auf Anaërobe schon in Konzentrationen schädlich werden, welche Aërobe noch nicht im mindesten tangieren. Auch darauf wären noch gute Demonstrationsversuche zu gründen.

Auf die Technik der anaëroben Kultur einzugehen, ist hier nicht unsere Aufgabe; sie wird in den Hand- und Lehrbüchern der Bakteriologie ausführlich behandelt und muß von jedem beherrscht werden, welcher sich mit biologisch-chemischen Untersuchungen befassen will. Hingewiesen sei darauf, daß die von EPSTEIN eingeführte Montierung von PETRISCHALEN mit einem dichtschießenden Kautschukring, der Rohransätze zur Gasdurchleitung besitzt, ein ebenso einfaches als praktisches Hilfsmittel bei der Anlage anaërober Plattenkulturen ist. Einen sehr guten Apparat zum anaëroben Aufbewahren von Probierröhrchen gab OMELIANSKI²⁾ an; auch BURRIS³⁾ methodische Winke sind beachtenswert. Daß aber nur hermetisch durch Zuschmelzen verschlossene Glasapparate absolute Sicherheit gegen Eindringen von Luft gewähren, ist eine wohl zu beachtende Tatsache.

§ 22.

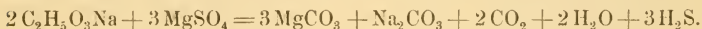
Reduktion anorganischer Sauerstoffverbindungen.

Auf diesem Gebiete ist einer der beststudierten Prozesse die Reduktion der Sauerstoffverbindungen des Schwefels durch Mikroben. Sie ist eine echt anaërobische Erscheinung. Die früheren Bearbeiter der Sulfatreduktion durch Bakterien: PLANCHAUD, QUANTIN, ÉTARD und OLIVIER⁴⁾ hatten die Sachlage meist verkannt, und angenommen, daß die Beggiatoen, Oscillarien, selbst Ulothrix Sulfate reduzieren und unter Schwefelablagerung in ihren Zellen Schwefelwasserstoff entwickeln. Es war erst WINOGRADSKY, welcher den Stoffwechsel der Schwefelbakterien klar erkannte. Jene Mikroben, welche H_2S entwickeln, sind durchaus nicht immer Sulfate reduzierende Formen, denn viele aërobe und anaërobe Bakterien bilden SH_2 auf Kosten von Eiweißstoffen. Dahin gehören die von STAGNITA-BALISTRERI⁵⁾, von KARPLUS⁶⁾ studierten Mikroben und vielleicht auch das *Bact. sulfureum* von HOLSCHEWNIKOFF⁷⁾. Diese Eigentümlichkeiten hat besonders RUBNER⁸⁾ näher studiert. Die allgemeine Zurückführung biogener Schwefelwasserstoffbildung auf Reduktionswirkungen, wie sie PETRI und MAASSEN⁹⁾ versucht haben, ist nicht anzunehmen.

1) KITASATO u. WEYL, Zeitschr. Hyg., Bd. VIII, p. 41; Bd. IX, p. 17. Vgl. auch HESSE, *ibid.*, Bd. XV. — 2) OMELIANSKI, Centr. Bakt. (II), Bd. VIII, p. 711 (1902). — 3) BURRI, *ibid.*, p. 533. — 4) E. PLANCHAUD, Compt. rend., Tome LXXXIV, p. 235 (1877); M. QUANTIN, Ann. agron., Tome XII, p. 80 (1886); A. ÉTARD u. L. OLIVIER, Compt. rend., Tome XCV, p. 846 (1882). — 5) STAGNITA-BALISTRERI, Arch. Hyg., Bd. XVI, p. 10 (1893). Auch E. RÖSING, Chem. Centr., 1891, Bd. II, p. 946. — 6) J. P. KARPLUS, Virch. Arch., Bd. CXXXI, p. 210 (1893). — 7) HOLSCHEWNIKOFF, Chem. Centr., 1889, Bd. I, p. 595. — 8) M. RUBNER, Arch. Hyg., Bd. XVI, p. 78 (1893). — 9) PETRI u. MAASSEN, Arbeit. kais. Gesundheitsamt, Bd. VIII, p. 319, 490 (1893). Weitere Literatur: FLÜGGE, Mikroorganismen, Bd. I, p. 170; A. ORLOWSKY, Kochs Jahresber., 1895, p. 295; W. OMELIANSKI, Lafars Handbuch techn. Mykol., Bd. III, p. 214 (1904).

Über die Schwefelwasserstoffbildung am Grunde tiefer Gewässer sind die Ansichten geteilt. ZELINSKI¹⁾ vertritt die Anschauung, daß der große Reichtum an SH_2 in den Tiefenregionen des Schwarzen Meeres, nicht wie ANDRUSSOW²⁾ annahm, aus der Fäulnis organischer Stoffe stammt, sondern von Sulfat reduzierenden Bakterien gebildet wird.

Gründliche Studien über die Reduktion von Sulfaten durch anaerobe Bakterien verdanken wir vor allem BEIJERINCK³⁾. Dieser Forscher bewies, daß das von ihm aus Grabenschlamm isolierte *Spirillum desulfuricans*, welches in Reinkultur erhalten werden kann, kräftig auf Sulfate einwirkt und Schwefelwasserstoff als Stoffwechselprodukt erzeugt. Weitere Untersuchungen stellte SALTET⁴⁾ über die bakterielle Sulfatreduktion in Brackwasser an, und VAN DELDEN⁵⁾ fand eine der *Microspira desulfuricans* verwandte, doch von ihr verschiedene Art: *M. aestuarii* im H_2S -reichen Seewasser der holländischen Wadden auf. Auch VAN DELDEN kam zur bestimmten Ansicht, daß diese Mikrospiren mit dem aus Sulfat gewonnenen Sauerstoff andere organische Stoffe ihrer Substrates oxydieren. In einer Flüssigkeit, welche außer Natriumlaktat keine andere organische Nahrung enthält, findet die Umsetzung nach VAN DELDEN wahrscheinlich nach folgendem Schema statt:



Aus Thiosulfat soll Schwefelwasserstoff auch durch HOLSCHEWNIKOFFS *Bacterium sulfureum* gebildet werden, welches möglicherweise den Sulfat reduzierenden Formen beizurechnen ist.

Schon lange ist es bekannt, daß Hefe Sulfate zu reduzieren vermag, und zwar selbst im aeroben Leben; Schwefelwasserstoffbildung wurde ferner bei Zusatz von Schwefelblumen zu Hefekulturen beobachtet [SOSTEGNI und SANNINO⁶⁾]. BEIJERINCK zeigte, daß auch aus Thiosulfat und Natriumsulfid H_2S durch Hefe gebildet wird. Nach den Versuchen von NASTUKOFF⁷⁾ ist übrigens die Reduktionskraft bei verschiedenen Hefen: gemessen an der Reduktion von MgSO_4 mit Wismutsubnitrat als Indikator, nicht gleich. Die Hefe vermag sodann jodsaure Salze unter Bildung von Jodiden, ferner Kaliumpermanganat zu Manganoxydulsalz [DAHLEN⁸⁾] zu reduzieren, nicht aber Nitrate, Nitrite, Indigkarmin und Lackmus; LAURENT⁹⁾ gab auch schwache Befähigung zur Nitratreduktion für Hefe an.

An Stelle des gebräuchlichen Nachweises des gebildeten H_2S mittelst Bleiacetat ist empfehlenswert die sehr empfindliche Methylenblauprobe von E. FISCHER¹⁰⁾. Man versetzt die zu untersuchende Probe mit $\frac{1}{50}$ Volumen rauchender HCl , setzt einige Körnchen schwefelsaures p-Aminodimethylanilin zu, und, sobald letzteres gelöst ist, noch 1–2 Tropfen verdünntes FeCl_3 ; bei Gegenwart von H_2S entsteht Methylenblau. Das p-Aminodimethylanilin stellt man dar aus käuflichem

1) N. ZELINSKI, Kochs Jahresber., 1895, p. 294. — 2) N. ANDRUSSOW, Mém. Acad. sc. Pétersbourg (8), Tome I, No. 2. — 3) M. BEIJERINCK, Centr. Bakt. (II), Bd. I, p. 1 (1895). — 4) R. H. SALTET, Centr. Bakt. (II), Bd. VI, p. 648 (1900). — 5) A. VAN DELDEN, Centr. Bakt. (II), Bd. XI, No. 3 (1903), p. 81, 113. Vgl. auch N. GOSLINGS, Centr. Bakt. (II), Bd. XIII, p. 385 (1904). — 6) L. SOSTEGNI u. A. SANNINO, Chem. Centr., 1890, Bd. II, p. 112; GAY, Chem. Centr., 1892, Bd. I, p. 756 bezog die Sulfatreduktion auf Bakterien; DEBRAYE u. LEGRAIN, Compt. rend. soc. biol., Tome XLII, p. 466. — 7) A. NASTUKOFF, Compt. rend., Tome CXXI, p. 535 (1895); Ann. Inst. Pasteur, 1895, p. 766. — 8) DAHLEN, Just bot. Jahresber., 1875, p. 286. — 9) E. LAURENT, Ann. Inst. Pasteur, Tome IV, p. 722 (1890). — 10) E. FISCHER, Ber. chem. Ges., Bd. XVI, p. 2234 (1883).

Helianthin oder Orange III. Der fein zerriebene Farbstoff wird mit 5 Teilen H_2O und 2—4 Teilen Schwefelammon übergossen und 10—15 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dieser Zeit sind 10 g Farbstoff sicher vollständig reduziert. Man extrahiert nun mit Äther, entfernt das Sulfid daraus durch Schütteln mit Bleiweiß und Wasser, versetzt die Ätherlösung vorsichtig mit ätherischer Lösung von H_2SO_4 konz., wobei Überschuß zu vermeiden ist. Hierauf scheidet sich das neutrale Sulfat des p-Aminodimethylanilins aus, welches man aus absolutem Alkohol unkristallisiert.

Über die Bestimmung des Schwefelwasserstoffgehaltes natürlicher Gewässer sind neuere Untersuchungen von WINKLER¹⁾ vorhanden.

In den höheren Gewächsen, die den Schwefel meist in mineralisierter Form als Sulfat aus dem Boden aufnehmen, muß das Sulfatanion SO_4 bei der Eiweißsynthese zur SH-Gruppe reduziert werden. Über die Modalitäten dieses Prozesses ist bisher nicht das Geringste bekannt und einschlägige Untersuchungen fehlen so gut wie ganz. Ob die Beobachtung von O. LOEW²⁾, daß formaldehyd-schwefligsaures Natron durch Platinmohr in alkalischer Lösung in der Wärme Reduktion erfährt, irgend eine biochemische Bedeutung besitzt, muß noch dahingestellt bleiben.

Übrigens ist auch der chemische Mechanismus der Reduktion von Sulfaten durch Bakterien und Hefen noch völlig dunkel. PETRI und MAASSEN dachten daran, daß Wasserstoff in statu nascendi hierbei beteiligt sei; HOPPE-SEYLER³⁾ hatte die Sulfatreduktion mit der Methangärung der Cellulose in Zusammenhang bringen wollen. REY PAILHADE⁴⁾ wollte aus Hefe mittelst Alkohol einen Stoff extrahiert haben, welcher Schwefel zu SH_2 zu reduzieren vermag; das „Philothion“, dessen Existenz auch für höhere Pflanzen später angegeben wurde. Doch haben einige andere Forscher: OVERBECK, ABELOUS⁵⁾ keine Anhaltspunkte für die Annahme dieser Substanz gefunden. In den letzten Jahren hat Pozzi-Escor⁶⁾ die Angaben über das Philothion durch einige experimentelle Erfahrungen vermehrt. Wenn man nach Pozzi-Escor⁷⁾ Bierhefensextrakt mit Chloroform und Schwefelblumen versetzt, so entwickelt sich bei gewöhnlicher Temperatur eine beträchtliche Menge Schwefelwasserstoff; 3 Minuten langes Kochen vernichtet diese Fähigkeit. „Sehr aktives wässriges Extrakt“ aus Hefe entwickelte auch aus Natriumbisulfid nach einiger Zeit nachweisbare Quantitäten Schwefelwasserstoff. Aus Kartoffeln haben ABELOUS und ALOY⁸⁾ in letzter Zeit ein durch Alkohol fällbares,

1) L. W. WINKLER, Zeitschr. analyt. Chem., Bd. XL, p. 772 (1902). — 2) O. LOEW, Ber. chem. Ges., Bd. XXIII, p. 3125 (1890). — 3) HOPPE-SEYLER, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. X, p. 432 (1886). — 4) J. DE RAY PAILHADE, Compt. rend., Tome CVI, p. 1683; Tome CVII, p. 43 (1888); Tome CXVIII, p. 1201 (1894); Tome CXXI, p. 1162 (1896); Bull. soc. chim. (3), Tome III, p. 171 (1890); Tome XVII, p. 756 (1896); Compt. rend. soc. biol. (10), Tome V, p. 372 (1898); Bull. soc. chim. (3), Tome XXIII, p. 666 (1900); Tome XXXI, p. 987 (1904). A. HEFFTER, Hofmeisters Beitr., Bd. V, p. 213 (1904) wies jedoch nach, daß selbst Lösungen von kristallisiertem Ovalbumin die SH_2 -Bildung aus Schwefel katalysieren. — 5) OVERBECK, Kochs Jahresber., 1891, p. 142; G. COSETTINI, Chem. Centr., 1901, Bd. I, p. 789; J. E. ABELOUS u. H. RIBAUT, Compt. rend., Tome CXXXVII, p. 95, 268 (1903); Bull. soc. chim., Tome V, p. 698 (1904). — 6) EMM. Pozzi-Escor, Compt. rend., Tome CXXXIV, p. 479; Bull. soc. chim. (3), Tome XXVII, p. 280, 346, 459, 557 (1902); Chem. Centr., 1902, Bd. II, p. 291, 340; Amer. chem. Journ., Vol. XXIX, p. 517 (1903). — 7) Pozzi-Escor, Compt. rend., Tome CXXXVII, p. 495 (1903); Botan. Centr., Bd. XCVI, p. 587 (1904). Über H₂S-Bildung aus Sulfat durch Weinhefe: R. SCHANDER, Jahresber. angewandt. Botan., Bd. II, p. 85 (1904). — 8) E. ABELOUS u. E. GERARD, Compt. rend., Tome CXXXIX, p. 164 (1899); ABELOUS u. J. ALOY, Compt. rend. soc. biol., Tome LV, p. 1080

durch Kochen zerstörbares reduzierendes Enzym angegeben. Jedenfalls wird man fortan auf die Möglichkeit des Vorkommens reduzierender Enzyme, Reduktasen oder Hydrogenasen ein achtsames Auge lenken müssen. In den bisherigen Mitteilungen von Pozzi-Escot ist eigentlich nur die Schwefelreduktion als Merkmal der von diesem Autor beschriebenen reduzierenden Enzyme zu betrachten. Die Hemmung der Guajakprobe und anderer Oxydasenreaktionen kann auf verschiedene Art zustande kommen; wie ich gezeigt habe durch Antienzyme und andere Stoffe, und ferner ist bei Pozzi-Escot die H_2O_2 -Zerlegung durch Katalase nicht hinreichend von anderen Wirkungen unterschieden. Auch vom Koji (*Aspergillus Oryzae*) gab Pozzi-Escot ein reduzierendes Enzym an. Die auf Schwefel einwirkenden Enzyme sollen speziell als Hydrogenasen bezeichnet werden. Ebenso kritisch ist derzeit noch der Begriff der „oxydierend-reduzierenden Enzyme“ von ABELOUS und ALOY¹⁾, welche nach Art von Sauerstoffüberträgern O auf oxydable Substanzen übertragen, aber auch gleichzeitig den O durch Reduktion anderer Stoffe gewinnen sollen. BEIJERINCK²⁾ stellt die Enzymnatur der reduzierenden Zellsubstanzen gänzlich in Abrede.

Die Reduktion von selenigsauren und tellurigsaurigen Salzen durch Bakterien unter Abscheidung von kolloidalem Selen und Tellur wurde in neuerer Zeit durch KLETT³⁾ und durch SCHEURLEN⁴⁾ studiert. Nach KLETTs Erfahrungen vermögen sehr zahlreiche Bakterien, jedoch mit verschiedener Intensität diese Reduktionen auszuführen. Bei anaërober Kultur von Obligataëroben konnte der fehlende Luftsauerstoff durch diese Reduktionsprozesse niemals ersetzt werden. Mäßige Mengen von Natriumselenit und Natriumtellurit wurden meist anstandslos vertragen. Bei obligat anaëroben Formen wirkte Selenit und noch mehr Tellurit entschieden entwicklungshemmend, niemals befördernd. Die Reduktion geschieht intrazellulär. BEIJERINCK²⁾ empfiehlt als noch viel unschädlicher Darreichung von Kaliumtellurat, welche denselben Erfolg hat. Von Interesse wäre zu erfahren, ob Phosphate in irgend einem Falle reduziert werden können, worüber Angaben noch fehlen.

Daß Hefe jodsaure Salze zu jodwasserstoffsaurigen Salzen reduziert, wurde bereits erwähnt; Chlorate dürften wohl ebenfalls reduzierbar sein. Nach POEHL⁵⁾ vermögen Bakterien Kaliumferricyanid zu Ferrocyanid zu reduzieren, was man durch die Berlinerblauprobe nachweisen kann.

An diese Reduktionserscheinungen schließt sich aber auch die Reduktion der Nitrate an, deren Besprechung bereits in unseren Darlegungen über den Stickstoffhaushalt der Pflanzen (Bd. II, p. 109) ihren Platz gefunden hat. Einige zur Beobachtung gekommene Reduktionswirkungen durch Protoplasma und Gewebesäfte sind in ihrer Natur noch nicht aufgeklärt. Dahin gehört die von PELLET⁶⁾ festgestellte Tatsache, daß der Blätter-saft von Rüben bei Abwesenheit von Chlorophyll unter dem Einflusse von Licht Eisensalze leicht zu reduzieren vermag. Wie PELLET selbst hervorhebt, können hierbei organische Säuren, Zucker und viele andere Substanzen beteiligt sein. Auch die zuerst von O. LOEW und Bo-

(1903); Compt. rend., Tome CXXXVI, p. 1573 (1903); Tome CXXXVII, p. 885 (1903). Vgl. auch VALDIGUÉ u. LARROCHE, Compt. rend. soc. biol., Tome LIII, p. 421.

1) ABELOUS u. ALOY, Compt. rend., Tome CXXXVIII, p. 382; ABELOUS, ibid., p. 1619 (1904); Compt. r. soc. biol., Tom. LVI, p. 997 (1904). Von tier-physiologischen Arbeiten über reduzierende Wirkungen von Geweben vgl. H. T. RICKETTS Biochem. Centr. Bd. III, Rf. No. 1571 (1905); HERTER, ib., No. 1579. — 2) M. BEIJERINCK, Arch. Néerland. (2), Tome IX, p. 131 (1904). — 3) A. KLETT, Zeitschr. Hyg., Bd. XXXIII, p. 137 (1900). — 4) SCHEURLEN, ibid., p. 135 (1900). — 5) A. POEHL, Ber. chem. Ges., Bd. XIX, p. 1159 (1886). — 6) H. PELLET, Compt. rend., Tome LXXXVII, p. 562 (1878).

KORNY¹⁾ beschriebene sehr verbreitete Fähigkeit pflanzlichen Protoplasmas im lebenden Zustande sehr verdünnte Silbernitratlösung unter Abscheidung von (kolloidalem) Silber zu zersetzen, gehört hierher. Die Schlußfolgerungen von größter Tragweite, welche LOEW an diese Erscheinung geknüpft hat, vermag ich jedoch nicht zu teilen. Die Entstehung von Kupfersulfidflecken auf Weinblättern, welche mit Bordeauxbrühe besprengt worden waren, erwähnt MARCHETTI²⁾, ohne die näheren Ursachen dieser vieldeutigen Erscheinung näher angeben zu können.

§ 23.

Vitale Reduktion von Kohlenstoffverbindungen.

Am einfachsten lassen sich Reduktionen von organischen Stoffen durch lebende Zellen bei Farbstoffen verfolgen, deren Entfärbung z. B. in der Umgebung von Bakterienkolonien auf gefärbten Agarplatten uns sehr anschaulich in anaëroben Kulturen Reduktionsprozesse vorzuführen vermag. Die einschlägigen Beobachtungen reichen bis auf HELMHOLTZ³⁾ Doktor-dissertation zurück, worin die Entfärbung von Lackmus durch Fäulnis-mikroben erwähnt wird. Mit dem Aufblühen der Bakteriologie in den 80er Jahren des letzten Jahrhunderts kamen zahlreiche Angaben über Farbstoffreduktion durch Bakterien, besonders hinsichtlich Methylenblau und Indigotin: CAHEN, SPINA, ABUNDO, BAGINSKY, RAULIN, SOMMARUGA⁴⁾ hinzu. SMITH⁵⁾, FR. MÜLLER⁶⁾, WOLFF⁷⁾ fanden, daß nicht nur anaërobe Formen Farbstoffe reduzieren, sondern auch aërobe, doch zeichnen sich, wie verschiedene Autoren übereinstimmend angeben, die Anaëroben durch ein besonders starkes Reduktionsvermögen aus. SMITH fand, daß Methylenblau am leichtesten, Lackmus am schwersten reduziert wird; zur Reduktion von Lackmus ist Zugabe einer Zuckerart als Sauerstoffverbindung nötig. Nach WOLFF sind die einzelnen von ihm untersuchten Bakterien nach ihrer Reduktionskraft absteigend geordnet: die Anaëroben, *Bacterium coli* und *typhi*, *Bacillus anthracis*, *Vibrio cholerae asiatica*. Wie schon SMITH angab und CATHCART und HAHN⁸⁾ bestätigen, ist die Reduktionswirkung an den Bakterienleib gebunden, und werden nicht, wie FR. MÜLLER behauptete, reduzierende Substanzen aus den Zellen abgeschieden, SMITH beobachtete auch bereits, daß die Reduktionswirkung den Tod der Bakterien eine gewisse Zeit hindurch überdauert. Die interessantesten Untersuchungen von CATHCART und HAHN haben nun in der Tat bestätigt, daß die Reduktion von Methylenblau von den sonstigen Lebenserscheinungen trennbar ist. Sie überdauert nur wenig geschwächt den Zusatz von Chloroform oder Toluol und man kann auch nach ALBERT—BUCHNER—RAPP Acetondauerpräparate aus den Bakterien darstellen, welche das Reduktionsvermögen, wenn auch vermindert, doch noch immer zeigen. Es gewinnt demnach die An-

1) O. LOEW u. TH. BOKORNY, Ber. chem. Ges., Bd. XV, p. 695 (1882). — 2) G. E. MARCHETTI, Chem. Centr., 1903, Bd. I, p. 847. — 3) HELMHOLTZ, Müllers Arch. Physiol., 1843, p. 453; Journ. prakt. Chem., Bd. XXXI, p. 429 (1844). — 4) F. CAHEN, Zeitschr. Hyg., Bd. II, p. 386 (1887); SPINA, Centr. Bakt., Bd. II, p. 71 (1887); G. D'ABUNDO, Just bot. Jahresber., 1887, Bd. I, p. 113; A. BAGINSKI, Arch. f. Physiol., 1887, p. 583; Chem. Centr., 1888, Bd. I, p. 412; RAULIN, Compt. rend., Tome CVII, p. 445 (1888); E. v. SOMMARUGA, Zeitschr. Hyg., Bd. XII, p. 273 (1892). — 5) TH. SMITH, Centr. Bakt. (I), Bd. XIX, p. 181 (1896). — 6) FR. MÜLLER, Centr. Bakt. (I), Bd. XXVI, p. 51 (1899); *ibid.*, p. 801. — 7) A. WOLFF, Centr. Bakt. (I), Bd. XXVII, p. 849 (1900). — 8) E. CATHCART u. HAHN, Arch. Hyg., Bd. XLIV, p. 295 (1902); Centr. Bakt. (II), Bd. IX, p. 250 (1902).

sicht an Wahrscheinlichkeit, daß hierbei reduzierende Enzyme oder Reduktasen im Spiel sind. Erhitzen auf 60° hob bei den meisten Bakterien das Reduktionsvermögen auf. REY PAILHADE¹⁾ machte sein „Philothion“ für die Methylenblaureduktion lebender Gewebe verantwortlich.

Es wäre von großem Interesse, auch bei höheren Pflanzen die gewiß vorhandenen analogen Fähigkeiten zu studieren, was bisher noch nicht in Angriff genommen worden ist.

Der Sauerstoff aus Oxyhämoglobin wird durch Hefe in anaërober Kultur, wie schon SCHÜTZENBERGER²⁾ angab, leicht aufgenommen und das Oxyhämoglobin reduziert. Für Bakterien machte LABBÉ³⁾ analoge Beobachtungen.

Wenn auch die Bedeutung des Zuckers als Sauerstoffquelle bei den anaëroben Stoffwechselvorgängen eine besonders große ist, so können doch eine ganze Anzahl von Kohlenstoffverbindungen den Anaëroben assimilierbaren Sauerstoff darbieten. Schon PASTEUR⁴⁾ zeigte, daß auch weinsäure und milchsäure Salze zur Unterhaltung des anaëroben Stoffwechsels in einer Reihe von Fällen dienen können. Über Vergärung von milchsaurem Kalk durch Buttersäuregärungserreger berichtete in neuerer Zeit auch KLECKI⁵⁾. Aber nicht nur solche sauerstoffreiche Fettsäuren, und eben solche Alkohole sind zur Versorgung mit chemisch gebundenem Sauerstoff für Anaërobe geeignet. Schon HOPPE-SEYLER⁶⁾ hat die Aufmerksamkeit darauf gelenkt, daß selbst ameisensäurer Kalk in anaëroben Gärungsprozessen unter Bildung von freiem Wasserstoff gespalten wird. Während in den späteren Arbeiten über Ameisensäureverarbeitung durch Mikroben von PAKES und JOLLYMAN, MAASSEN, LOEW, KATAYAMA⁷⁾ die Bedeutung dieses Prozesses für die Anaërobie keiner näheren Untersuchung unterworfen wurde, hat OMELIANSKI⁸⁾ in einer trefflichen Studie über das von ihm aus Pferdemist rein kultivierte *Bact. formicicum* den von HOPPE-SEYLER entdeckten Begriff der anaëroben Ameisensäuregärung wissenschaftlich begründet. Dieses *B. formicicum* ist fakultativ anaërob und vergärt unter streng anaëroben Bedingungen ameisensauren Kalk (unter Darreichung von Pepton als Stickstoffquelle unter Entwicklung von 1 Volumen CO₂ und 2 Volumina Wasserstoff. OMELIANSKI stellte daher als Gleichung dieses Prozesses folgende auf:



Da man die Kohlensäure als Oxy-ameisensäure aufzufassen berechtigt ist, handelt es sich um eine Oxydation der Ameisensäure unter Zerlegung von 1 Molekül Wasser. Dieser merkwürdige biologische Vorgang ist eine der einfachsten anaëroben Oxydationen, welche man erwarten könnte. Bei der anaëroben Verarbeitung von Mannit, Dulcit, Glukose, Galaktose, Milhzucker, Arabinose und Maltose bildete das *Bact. formicicum*, ebenfalls reichlich CO₂ und Wasserstoff, außerdem Milchsäure, Essigsäure, Ameisensäure, Äthylalkohol. In einem Versuche mit Mannit wurden als Gärungsprodukte erhalten:

1) J. DE REY-PAILHADE, Biochem. Centr., 1903, Ref. No. 1738. — 2) SCHÜTZENBERGER, Ber. chem. Ges., Bd. VII, p. 486 (1874). — 3) LABBÉ, Compt. rend. soc. biol., Tome LV, p. 201 (1903). — 4) PASTEUR, Etud. sur la bière (1876), p. 274. — 5) V. v. KLECKI, Centr. Bakt. (II), Bd. II, p. 168 (1896); Reduktion von Hydrochinon durch Bakterien: GIUSTI, Biochem. Centr., Bd. III, Ref. 1516 (1905). — 6) HOPPE-SEYLER, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XI, p. 561 (1887). — 7) PAKES u. JOLLYMAN, Proc. chem. Soc., Tome XVII, p. 29; MAASSEN, Arbeit. kais. Gesundheitsamt, Bd. XII, p. 340 (1896); O. LOEW, Centr. Bakt., Bd. XII, p. 462; KATAYAMA, Bull. Coll. Agric. Tokyo, Vol. V, No. 2. — 8) W. OMELIANSKI, Centr. Bakt. (II), Bd. XI, p. 177 (1903).

1,2 Proz. Wasserstoff	0,7 P. z. Ameisensäure
30,4 „ Kohlensäure	3,8 „ Essigsäure
18,5 „ Alkohol	45,4 „ Milchsäure (I-Modifikation)

Nicht in Gärung versetzt wurden: Rohrzucker, Stärke, Dextrin, Inulin, Gummi, Äthylenglykol, Glycerin, Erythrit.

An anderer Stelle (Bd. I, p. 242) wurde dargelegt, daß Schimmelpilze und Hutzpilze infolge ihres Mannitgehaltes im anaëroben Stoffwechsel Wasserstoff, Kohlensäure und Alkohol produzieren. Die Wasserstoffproduktion von Pilzen unter Luftabschluß wurde schon von HUMBOLDT ¹⁾ beobachtet und durch MARCET ²⁾ näher untersucht. Nach den Untersuchungen von MUNTZ, über die (l. c.) bereits referiert wurde, ist wohl die Annahme begründet, daß es sich um eine wirkliche Alkoholgärung handelt, welche eine vorherige Oxydation des Mannits zu Hexose zur Voraussetzung hat. Es ist noch festzustellen, wie diese Oxydation des Mannits vor sich geht; äußerlich ist der Vorgang der bakteriellen Mannitverarbeitung unter Sauerstoffabschluß sehr ähnlich.

Die anaërobe Verarbeitung des Glycerins durch Bakterien studierte zuerst HOPPE-SEYLER ³⁾. Er beobachtete hierbei als Stoffwechselprodukte Kohlensäure, Wasserstoff, Äthylalkohol, Hexylalkohol, Capronsäure. Die von FITZ ⁴⁾ untersuchten Buttersäuremikroben verarbeiteten unter Bildung von Buttersäure Glycerin und Glycerinsäure, doch weniger gut als Traubenzucker, Rohrzucker, Milchzucker, Mannit, sowie Milchsäure, Äpfelsäure, Weinsäure und Zitronensäure. Quercit, Dulcit, Erythrit waren ungeeignet. Über einen aëroben Buttersäurebildner, den aus Kuhmist gezüchteten *Bacillus bovocircus* und dessen Verarbeitung von Glycerin berichtete EMMERLING ⁵⁾. Hierbei wurden gebildet Methylalkohol, Essigsäure, Buttersäure, Spuren von Ameisensäure und Bernsteinsäure; das meiste Glycerin blieb jedoch unverändert.

Daß die Buttersäuremikroben auch Eiweißstoffe anaërob verarbeiten, geht aus den Beobachtungen von KLECKI, LIBORIUS und BEIJERINCK ⁶⁾ hervor.

Wie bei allen Stoffwechselprozessen, so wird auch hier allenthalben der Fortgang der Spaltungen von den entstandenen Stoffwechselprodukten merklich beeinflusst. Insbesondere tritt dies hervor bei der steigenden Acidität des Substrates durch Ansammlung der gebildeten Säuren. Man ist daher genötigt, durch Zusatz von feingepulverter Kreide das Wachstum der Kulturen zu unterstützen. Auch die gasförmigen Produkte schädigen; am meisten scheint die CO₂-Ansammlung, am wenigsten der Wasserstoff zu hemmen [P. FRANKLAND ⁷⁾]. Übrigens muß im anaëroben Stoffwechsel nicht immer Bildung von gasförmigen Produkten stattfinden, wie aus den Mitteilungen von L. und E. PAMMEL ⁸⁾ hervorgeht.

Unter den anaëroben Gärungen des Zuckers, welche, wie NENCKI ⁹⁾ zuerst in richtiger Erkennung des Sachverhaltes betonte, auf Entnahme von Sauerstoff aus dem Zucker hinausgehen, ist die Buttersäuregärung, wobei als Hauptprodukte Buttersäure, CO₂ und H₂ entstehen.

1) A. v. HUMBOLDT, vgl. De Candolle-Röpers Pflanzenphysiol., Bd. I, p. 408, 459. — 2) F. MARCET, Ann. chim. phys. (2), Tome XL, p. 318 (1829). — 3) HOPPE-SEYLER, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. III, p. 351 (1879). — 4) A. FITZ, Ber. chem. Ges., Bd. XVII, p. 1188 (1884). — 5) O. EMMERLING, Ber. chem. Ges., Bd. XXIX, p. 2726 (1896). — 6) KLECKI, l. c., LIBORIUS l. c., BEIJERINCK, Bot. Ztg., 1891, p. 745. — 7) P. F. FRANKLAND, Proc. Roy. Soc., Vol. XLV, p. 292. — 8) L. u. E. PAMMEL, Centr. Bakt. (11), Bd. II, p. 633 (1896). — 9) M. NENCKI, Arch. exp. Path., Bd. XXI, p. 299 (1887).

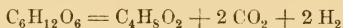
die verbreitetste und wichtigste Bakteriengärung. Etwa gleichzeitig (1843) beschäftigten sich zuerst mit diesen Gärungserscheinungen ERDMANN und MARCIAND¹⁾ sowie PELOUZE und GÉLIS²⁾, welche die Gärung an Zucker durch Infektion mit etwas Käsestoff, sowie bei der Zersetzung von Bohnen unter Wasser konstatierten. Die mikrobische Natur des Prozesses wurde aber 1857 durch PASTEUR³⁾ bewiesen, dessen Untersuchungen auch die ersten waren, welche sich mit Leben ohne Sauerstoff befaßten. Nach den späteren Arbeiten von F. COHN⁴⁾ und PASCHUTIN⁵⁾ ist namentlich PRAZMOWSKI⁶⁾ unter denjenigen Forschern zu nennen, welche mit Erfolg zuerst bemüht waren, die näheren Eigenschaften der Buttersäuregärungsmikroben zu eruieren. Sein *Clostridium butyricum* oder *Bacillus amylobacter* [VAN TIEGHEM⁶⁾] ist allerdings späterhin als ein Sammelbegriff verschiedener Formen erkannt worden: doch repräsentiert es eine spezielle morphologische und biologische Gruppe, in welche durch das durch WINOGRADSKYS Entdeckung als fixierend erkannte *Clostr. Pasteurianum* gehört.

Die Kenntnisse von den Buttersäuregärungserregern wurden späterhin durch die Arbeiten von GRUBER, HUEPPE, LIBORIUS, BOTKIN, PERDRIX, FLÜGGE, v. KLECKI, KEDROWSKI⁷⁾ u. a. bedeutend erweitert. Nicht alle Buttersäuregärer sind obligate Anaerobier; viele sind nur fakultativ anaerob lebend. Nach BEIJERINCK⁸⁾, dem wir treffliche Untersuchungen über die Erregung der Buttersäuregärung verdanken, erhält man die „Sauerstoffform“ seines *Granulobacter saccharobutyricum* in folgender Weise. In einen Kochkolben bringt man zu destilliertem Wasser 5 Proz. Glukose, 5 Proz. fein gemahlenes Fibrin, kocht bis zur Entfernung der Luft, infiziert während des Kochens mit Gartenerde und stellt sofort nach der Infektion die siedend heiße Flüssigkeit in einen Thermostaten von 35° C. Nach 24 bis 48 Stunden ist die Gärung in vollem Gange, und man neutralisiert von Zeit zu Zeit mit Natronlauge, um reichlich Butyratbildung zu erhalten. Eine andere *Granulobacter*-art: *Gr. lactobutyricum* vergärt milchsauren Kalk. Wie auch die neuesten Arbeiten von SCHATTENFROH und GRASSBERGER⁹⁾ zeigen, ist aber volle Klarheit über die Morphologie der buttersäurebildenden Bakterien noch nicht gewonnen und SCHATTENFROH und GRASSBERGER, welche von sämtlichen Buttersäuregärrern nur 4 Stämme: 1. beweglicher Buttersäurebacillus (*Amylobacter*), 2. Rauschbrandbacillus und Gasphegmonebacillus, 3. *Bacillus* des malignen Ödems, 4. faulnis-erregender Buttersäurebacillus (*B. putrificus* Bienst.) unterscheiden, scheinen in ihren Bestrebungen die bekannten Formen der Buttersäuregärer zu

1) O. L. ERDMANN u. R. F. MARCIAND, Journ. prakt. Chem., Bd. XXIX, p. 465 (1843). — 2) PELOUZE u. GÉLIS, Compt. rend., Tome XVI, p. 1262 (1843); Ann. chim. phys. (3), Tome X, p. 434 (1844). — 3) L. PASTEUR, Compt. rend., Tome XLV, p. 913 (1857); Tome LII, p. 342; Tome LIII, p. 344. — 4) F. COHN, Beitr. Biolog., Bd. II, p. 172 (1872); PASCHUTIN, Pflüg. Archiv, Bd. VIII, p. 352 (1874). — 5) PRAZMOWSKI, Botan. Zeitung, 1879, p. 409; Entwicklungsgeschichte und Formentwicklung der Bakterien, Leipzig 1880. — 6) VAN TIEGHEM, Compt. rend., Tome LXXXIX, p. 5, 1102 (1879). — 7) GRUBER, Centr. Bakt., Bd. I, p. 367 (1887); HUEPPE, Mitteil. kaiserl. Gesundheitsamt, Bd. II, p. 353 (1884); LIBORIUS, Zeitschr. Hyg., Bd. I, p. 160; BOTKIN, ibid., Bd. XI, p. 421 (1892); PERDRIX, Ann. Inst. Pasteur, Tome V, p. 287 (1891); FLÜGGE, Zeitschr. Hyg., Bd. XVII, p. 289; W. KEDROWSKI, ibid., Bd. XVI, p. 444 (1894); v. KLECKI, Centr. Bakt. (II), Bd. II, p. 169 (1896). Zusammenfassungen bei BAIER, Centr. Bakt. (II), Bd. I, p. 17; O. EMMERLING, Zersetzung stückstofffreier organischer Substanzen durch Bakterien, 1902, p. 100. — 8) BEIJERINCK, Kgl. Akad. Wetensch. Amsterdam, 1893; Centr. Bakt. (II), Bd. II, p. 699 (1896). — 9) A. SCHATTENFROH u. R. GRASSBERGER, Centr. Bakt. (II), Bd. V, p. 209 (1899); Arch. f. Hyg., Bd. XXXVII, p. 54 (1900); Bd. XLII, p. 219 (1902); Bd. XLVIII, p. 1 (1903).

reduzieren und zusammenzuziehen, zu weit zu gehen. ERMENGEM¹⁾ gab den *Bacillus botulinus*, einen Buttersäuregärungserreger, als Ursache der Fleischvergiftung an.

Man pflegt den Vorgang der Buttersäuregärung durch die Gleichung:



auszudrücken. Vielleicht findet eine glatte Spaltung in diesem Sinne wirklich statt; doch treten regelmäßig eine ganze Reihe von Nebenprodukten hierbei auf, deren Bedeutung noch sicherzustellen ist. Dies hat z. B. BÉCHAMP²⁾ bewogen zu bezweifeln, ob die obige Gärungsgleichung aufrecht zu erhalten ist.

Die entstehende Buttersäure ist n-Buttersäure:



doch ist es nicht ganz ausgeschlossen, ob nicht auch, wenigstens in geringer Menge, Isobuttersäure $\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ > \text{CH} \end{smallmatrix} - \text{COOH}$ entstehen kann. Isobutylalkohol ist durch GRIMBERT³⁾ tatsächlich als Nebenprodukt der Buttersäuregärung angegeben worden. GRIMBERTS *Bac. orthobutylicus* verarbeitete Glycerin, Mannit, Glykose, Rohrzucker, Maltose, Milchsücker, Arabinose, Stärke, Dextrin, Inulin, nicht aber Trehalose, Erythrit und Gummi arabicum, sowie Cellulose. Die entstehenden Produkte waren: Normalbuttersäure, Normalbutylalkohol, etwas Isobutylalkohol, Essigsäure, manchmal etwas Ameisensäure, CO_2 , Wasserstoff. BEIJERINCKS *Granulobacter saccharobutyricus* produzierte Normalbuttersäure, Normalbutylalkohol, CO_2 und Wasserstoff. Der von EMMERLING⁴⁾ untersuchte *Bacillus butyricus* bildete auf Traubenzuckersubstrat neben Buttersäure Äthylalkohol, keinen Butylalkohol, wahrscheinlich auch Palmitinsäure. PERDRIX' „*Bacille amylozyme*“ bildete in den ersten Tagen außer den in der Gärungsgleichung genannten Produkten Essigsäure, späterhin aber nicht mehr. Auch der Rauschbrandbacillus liefert ähnliche Produkte. Das entwickelte Gas besteht zu 86 Proz. aus CO_2 , der Rest ist hauptsächlich Wasserstoff [BOVER⁵⁾].

Eine Zuckerspaltung, welche als Hauptprodukt Buttersäure liefert, ist in der Chemie noch unbekannt und es muß die Natur der Buttersäuregärung als nicht hinreichend aufgeklärt angesehen werden. Es ist nicht einmal sicher, ob man nicht verschiedene Spaltungsprozesse nach dem Merkmale der Buttersäurebildung zusammenfaßt. Die Buttersäuregärung hat ein ziemlich hohes Temperaturoptimum (35—40°). Ihre Bedingungen sind in zusammenfassender Weise bisher kaum genügend behandelt worden. Zu beantworten ist auch noch die Frage, ob man die Erregung der Buttersäuregärung durch Acetondauerpräparate der Bakterien bewerkstelligen kann und inwieweit Enzyme bei dieser Gärung eine Rolle spielen.

Es sei auch noch daran erinnert, daß viele Cellulose verarbeitende Bakterien als Endprodukt Buttersäure erzeugen. Auch hier haben wir es mit Buttersäuregärung zu tun, bei welcher der Zucker nur erst durch Hydrolyse aus der Cellulose zu gewinnen ist. (Vgl. die Darlegungen Bd. I, p. 291.)

1) E. VAN ERMENGEM, Zeitschr. Hyg., Bd. XXVI, p. 1 (1897). — 2) BÉCHAMP, Bull. soc. chim. (3), Tome XI, p. 531 (1894). — 3) L. GRIMBERT, Ann. Inst. Pasteur, Tome VII, p. 353 (1893). — 4) O. EMMERLING, Ber. chem. Ges., Bd. XXX, p. 451 (1897). — 5) BOVER, Annal. Micrograph., Bd. II, No. 7 (1890).

Wie zuerst FITZ¹⁾, sodann GRIMBERT und BEIJERINCK²⁾ gezeigt haben, gibt es auch eine anaerobe Butylalkoholgärung. Der „*Bacillus butylicus*“ von FITZ vergor Glycerin, Mannit und Rohrzucker und bildete hierbei Buttersäure, Butylalkohol und Milchsäure. Die von *B. orthobutylicus* (GRIMBERTS) gebildeten Produkte wurden oben bereits erwähnt. BEIJERINCK erhielt sein anaerobes *Granulobacter butylicus* von nackter Gerste.

Bezüglich der Frage, wie bei fakultativer Anaerobiose von Bakterien der Zucker den Sauerstoffzutritt zu ersetzen vermag, sei auch noch auf die Untersuchungen von IDE³⁾ verwiesen.

Sehr wenig bekannt sind die Umsetzungen im fakultativ anaeroben Leben von höheren Pflanzen, welche auf Sauerstoffentziehung aus chemischen Verbindungen hinausgehen und mit in den Begriff der intramolekularen Atmung gehören. Die hohe Bedeutung des Zuckers und der alkoholischen Gärung für das Fortbestehen des Lebens bei Sauerstoffentziehung kann leicht dazu verführen, die übrigen Prozesse zu übersehen, was seit den Untersuchungen DIAKONOWS⁴⁾ über die Bedeutung des Zuckers als Substrat der intramolekularen Atmung tatsächlich oft geschehen ist. Dem richtigen Sachverhalte ist hingegen Rechnung getragen, in den Darlegungen von KOSTYTSCHEW⁵⁾ und von NABOKICH⁶⁾, die die Verarbeitung von organischen Säuren, Pepton, Glycerin, Chinasäure unter Sauerstoffabschluß zum Gegenstande der Untersuchung hatten. Doch kennt man die hierbei entstehenden Stoffwechselprodukte noch viel zu wenig, als daß sich sagen ließe, inwieweit Reduktionen der zur Verfügung stehenden Sauerstoffverbindungen eine Rolle spielen. Buttersäurebildung ist nirgends nachzuweisen gewesen. Reichliche Bildung von Oxalsäure wurde unter verschiedenen Verhältnissen konstatiert.

Fünzigstes Kapitel: Farbstoffe bei Bakterien und Pilzen. Stickstofffreie Endprodukte des Stoffwechsels nicht näher bekannter Natur.

§ 1.

Produktion von Pigmenten bei Bakterien.

Die durch Karotin oder Chlorophyll tingierten Bakterien, welche bereits an anderer Stelle erwähnt worden sind (Bd. I, p. 486), sind als Bakterien mit gefärbtem Zellinhalte zu unterscheiden von zahlreichen anderen Formen, welche Pigmente nach außen abscheiden, in ihrem Zellkörper jedoch farblos bleiben. BEIJERINCK⁷⁾ nannte die letztere Gruppe von Pigmentbakterien *chromopare* Bakterien. Jene Formen,

1) FITZ, Ber. chem. Ges., Bd. XV, p. 867 (1882). — 2) BEIJERINCK, Arch. Néerland., Tome XXIX, p. 1 (1896); Kochs Jahresber., 1893, p. 258. — 3) M. IDE, La Cellule, Tome VII, Heft 2 (1893). — 4) DIAKONOW, Ber. bot. Ges., Bd. V, p. 115, 380 (1887). — 5) S. KOSTYTSCHEW, Kochs Jahresber. Gärungsorganism., Bd. XII, p. 73 (1901); Ber. bot. Ges., Bd. XX, p. 327 (1902); Jahrbücher wissenschaftl. Bot., Bd. XL, p. 563 (1904). — 6) A. J. NABOKICH, Ber. bot. Ges., Bd. XXI, p. 467 (1903). — 7) M. BEIJERINCK, Bot. Ztg., 1891, p. 726.

bei denen der ausgeschiedene Farbstoff dicht an den Zellen anhaftet, kann man mit BEIJERINCK noch als „parachromopare“ Bakterien zusammenfassen.

Man kennt außerordentlich viele chromopare Bakterienarten, welche gelbe, braune, rote, blaue, violette, oder fast schwarze Pigmente ausschcheiden. Manche Bakterienfarbstoffe zeigen eine auffallende Fluoreszenz. Bei keinem einzigen dieser Pigmente ist, trotzdem man sich mit diesen Stoffen viel abgegeben hat, die chemische Natur bisher festgestellt worden. Die reaktionelle Ähnlichkeit mit gleichnuancierten Anilinfarben, über die schon ERDMANN ¹⁾ und SCHRÖTER ²⁾ berichteten, ist rein äußerlich; ein chemischer Zusammenhang mit Rosanilinderivaten besteht, so weit bekannt, bei keinem Bakterienpigment.

Von den roten Bakterienfarbstoffen, welche, wie die letzte Monographie der roten Bacillen von MARY HEFFERAN ³⁾ zeigt, bei vielen Arten der Gattung *Bacillus*, aber auch in vielen anderen Gattungen, z. B. *Spirillum* (*rubrum* von ESMARCH) vorkommen, ist das Pigment des *Micrococcus prodigiosus*, das „Prodigiosin“, seit SCHRÖTER besonders oft studiert worden. Es löst sich in Alkohol mit roter Farbe, auf Alkalizusatz wird die Lösung gelb, mit viel H_2SO_4 färbt sie sich veilchenblau. Seine Reaktionen beschrieb O. HELM ⁴⁾, sein Spektrum SCHRÖTER und GRIFFITHS ⁵⁾. Der letztgenannte Autor gab ihm die Formel $C_{33}H_{56}NO_5$. SCHOTTELIUS ⁶⁾ fand, daß die Pigmentbildung stets mit Produktion von Trimethylamin einhergeht. Die Beobachtung von KUNTZE ⁷⁾, daß die Farbstoffproduktion bei *Prodigiosus* von der Darreichung von Schwefel und Magnesium abhängt, läßt vorläufig spezialisierte Schlußfolgerungen nicht zu. Nach SCHOTTELIUS ist Sauerstoffgegenwart zur Pigmentbildung, wie zum Wachstum von *Prodigiosus* nicht nötig; doch werden die Kulturen bei 38–39° C farblos und nehmen erst bei Rückbringung in gewöhnliche Temperatur ihre Pigmentproduktion wieder an.

Der bestgekannnte Bakterienfarbstoff ist das Pyocyanin, das fluoreszierende Pigment von *Bacillus pyocyaneus*, welches WASSERZUG ⁸⁾ und ROGER ⁹⁾ zuerst studiert haben. GESSARD ¹⁰⁾ extrahierte das Pyocyanin aus den Kulturen mit Chloroform und fand, daß es noch von einem grün fluoreszierenden Farbstoffe begleitet wird. Auch BABES ¹¹⁾ fand beide Pigmente wieder, welche je nach den Kulturbedingungen in verschiedenen Mengen auftreten; nach GESSARD kann sich noch ein drittes Pigment dazugesellen. Das rotbraune „Pyoxanthin“ von FORDAS entsteht nach BOLAND ¹²⁾ wahrscheinlich aus dem Pyocyanin. GESSARD hält das Pyocyanin für eine den Ptomainen nahestehende stickstoffhaltige Base. Die fluoreszierende Substanz ist nach HOFFA ¹³⁾ ein Proteinstoff,

1) O. ERDMANN, Journ. prakt. Chem., Bd. CLXVI, p. 385. — 2) J. SCHRÖTER, Cohns Beitr. z. Biol., Bd. I, p. 117 (1872). — 3) M. HEFFERAN, Centr. Bakt., Bd. XI, p. 311 (1903). Über den dem Prodigiosin ähnlichen Farbstoff von *Bac. kiliensis*: N. PETROW, Bot. Centr., Bd. XC, p. 270 (1902). — 4) O. HELM, Arch. Pharm., 1875, p. 19. — 5) A. B. GRIFFITHS, Compt. rend., Tome CXV, p. 321 (1892). — 6) M. SCHOTTELIUS, Festschrift f. Kölliker, 1887. — 7) W. KUNTZE, Zeitschr. Hyg., Bd. XXXIV, p. 169 (1900). — 8) E. WASSERZUG, Annal. Inst. Pasteur, Tome II, p. 581 (1887). — 9) CHARRIN u. ROGER, Compt. rend. soc. biol., 1887, p. 596. — 10) C. GESSARD, Compt. rend., Tome CX, p. 418 (1890). — 11) A. BABES, Compt. rend. soc. biol. (9), Tome I, p. 438 (1890); ROHRER, Centr. Bakt., Bd. XI, p. 327 (1892); K. THUMM, Arbeit. bakter. Inst. techn. Hochsch. Karlsruhe, Bd. I, p. 291 (1895); CHARRIN u. DE NITTIS, Compt. rend. soc. biol., 1898, p. 721; H. NOEPKE, Dissert. Leipzig, 1897. — 12) G. W. BOLAND, Centr. Bakt. (1), Bd. XXV, p. 897 (1899). — 13) HOFFA, Münch. med. Wochenschr., 1891, No. 14.

welcher nur in ammoniakalischer Lösung fluoresziert. Die Bedingungen zur Bildung der Farbstoffe sind bei *Pyocyanus* oft studiert worden, insbesondere die Korrelation beim Wegbleiben gewisser Bestandteile des Nährsubstrates [THUMM¹⁾, CHRISTOMANOS²⁾, JORDAN³⁾, KUESTER⁴⁾, SULLIVAN⁵⁾]. Vielleicht ist die Meinung von THUMM berechtigt, daß der *Pyocyanus*farbstoff mit dem Pigmente der nahestehenden fluoreszierenden Bakterien aus der Fluoreszenzgruppe identisch ist.

Den durch Bakterien erzeugten Farbstoff der blauen Milch hält SCHOLL⁶⁾ für eine Ammoniak-Fettsäureverbindung, was nicht sehr wahrscheinlich klingt. Der violette Farbstoff des durch MARSH. WARD⁷⁾ untersuchten *Wasserbacillus* wird durch Alkali grün; Säuren stellen die blaue Farbe wieder her.

Schwarzbraunes Pigment fand BEIJERINCK⁸⁾ bei seinem *Bacillus cyaneofuscus*; es steht in Beziehungen zu einem in blauen Sphäriten erhältlichen, in seinem Verhalten an Indigotin erinnernden Stoffe dieser Bakterien. Der braune Farbstoff von *Bact. brunneum* soll nach THORPE⁹⁾ die Zusammensetzung $C_{18}H_{14}O_3$ haben; er ist in Alkoholäther löslich. Ein schwarzes Pigment, welches chemisch nicht weiter untersucht ist, fand BIEL¹⁰⁾ bei einem Kartoffelbacillus. Von Interesse ist der durch CHALMOT und THIRY¹¹⁾ studierte *Bacillus polychromogenes*, dessen Pigment bei der Zucht auf verschiedenen Nährböden ganz verschiedene Nuancen zeigt. Dies ist ein Ausnahmefall, sonst zeigen auch scheinbar recht gleichartige Farbstoffe verschiedener Bakterienarten, wie SCHNEIDER'S Untersuchungen¹²⁾ erwiesen, stets reaktionelle und spektroskopische Differenzen.

Wie schon SCHOTTELIUS für die durch höhere Temperaturen entstehende farblose Form des *Prodigiosus* feststellte, kann sich bei Fortwirkung des äußeren Einflusses durch eine Reihe von Generationen hindurch eine farblose Rasse ausbilden, bei welcher die Pigmentbildung in niedriger Temperatur nicht mehr leicht zu erzielen ist. Auch vom *Bac. cyanogenes* der „blauen Milch“ kennt man eine pigmentlose Rasse [BEHR¹³⁾], ebenso vom *Bac. pyocyanus* [CHARRIN und PHISALIX¹⁴⁾]. Ähnlich wie Temperatureinflüsse können auch Einflüsse des Sauerstoffzutritts für die Pigmentbildung von Bakterien in Betracht kommen. In manchen Fällen sistiert schon das Überdecken des Kulturmediums durch eine Ölschichte, ohne daß das Wachstum der Bakterien gehemmt zu werden braucht, die Pigmentbildung [LIBORIUS¹⁵⁾]; nach LIMBECK¹⁶⁾ stellt *Micrococcus ureae* wieder bei O-Mangel sein Wachstum ein, bildet aber gleichzeitig ein braunes Pigment, welches unter normalen Verhältnissen nicht produziert wird. Das ESMARCHSche *Spirillum rubrum* bildet seinen Farbstoff nur im anaëroben Leben. Lichtzutritt wirkt auf die Pigment-

1) S. Ann. 11, p. 494. — 2) A. CHRISTOMANOS, Zeitschr. Hyg., Bd. XXXVI, p. 258 (1901). — 3) E. O. JORDAN, Bot. Gaz., Vol. XXVII, p. 19 (1899). — 4) von KUESTER, Arch. klin. Chir., Bd. LX, p. 621 (1899). — 5) M. SULLIVAN, Centr. Bakt., Bd. X, p. 356 (1903). — 6) H. SCHOLL, Fortschr. Mediz., 1889, p. 801. — 7) MARSHALL WARD, Annals of Botany, Vol. XII, p. 59 (1898). — 8) S. Ann. 7, p. 493. — 9) A. THORPE, Chem. News, Vol. LXXII, p. 82 (1895). — 10) W. BIEL, Centr. Bakt. (II), Bd. II, p. 137 (1896). — 11) G. THIRY, Compt. rend. soc. biol., 1896, p. 885; E. CHALMOT u. THIRY, Bot. Gaz., Vol. XXX, p. 378 (1900); Centr. Bakt. (II), Bd. XI, p. 296 (1903). — 12) P. SCHNEIDER, Centr. Bakt. (I), Bd. XVI, p. 633 (1894). — 13) P. BEHR, Centr. Bakt., Bd. VIII, p. 485 (1890). — 14) CHARRIN u. PHISALIX, Compt. rend., Tome CXIV, p. 1565 (1892). — 15) LIBORIUS, Zeitschr. Hyg., Bd. I, p. 115. — 16) R. v. LIMBECK, Prag. med. Wochenschr., 1887, p. 189.

ausbildung verschieden. Manche Bakterien bilden nach GROTFELD¹⁾ ihre Farbstoffe nur im Dunkeln aus, andere, wie der von PROVE²⁾ untersuchte *Micrococcus ochroleucus*, nur am Lichte. In jedem Falle ist aber Pigmentbildung und Pigmentlosigkeit bei farbstoff erzeugenden Mikroben Ausdruck einer komplizierten Reizreaktion und darf nicht einfach als Effekt der Zusammensetzung des Nährsubstrates hingestellt werden³⁾.

Daß bei zahlreichen Pigmentbakterien der Farbstoff eine bedeutungsvolle Rolle in der Sauerstoffatmung der Mikroben spielt, indem er imstande ist, ähnlich wie das Hämoglobin, lockere Sauerstoffbindungen einzugehen (EWART und PFEFFER), wurde bereits p. 470 in seiner Wichtigkeit gewürdigt.

Anhang: Riechstoffe der Bakterien.

Abgesehen von den zahlreichen, bei vielen anderen Gelegenheiten erwähnten gut charakterisierten stark riechenden flüchtigen Stoffwechselprodukten der Bakterien, wie Schwefelwasserstoff, Indol und Skatol, Trimethylamin, Valerian- und Capronsäure u. a. m., gibt es Stoffe, deren Geruch oft für bestimmte Bakterienkulturen charakteristisch ist und die man nicht näher kennt.

Wahrscheinlich ist auch der Erdgeruch des Humusbodens wesentlich durch bakterielle Stoffwechselprodukte bedingt. Nach BERTHELOT und ANDRÉ⁴⁾ ist der Riechstoff der feuchten Ackererde mit den Wasserdämpfen flüchtig, gibt die Jodoformprobe und zeigt nicht Eigenschaften von Aldehyden. RULLMANN⁵⁾ beschrieb eine „*Cladothrix odorifera*“, welche auf allen Nährsubstraten kräftigen Erdgeruch hervorruft.

§ 2.

Farbstoffe bei höheren Pilzen.

Außer den Fettfarbstoffen oder Lipochromen (Karotinen), deren Vorkommen bei Pilzen bereits behandelt wurde (Bd. I, p. 179), produzieren höhere Pilze eine große Anzahl anderweitiger Pigmente, über deren chemische Natur und Bedeutung im Stoffwechsel noch sehr wenig bekannt ist. Meist dürfte es sich um Stoffe handeln, welche eine relativ kleine Rolle im Haushalte des Organismus spielen. Ausführliche Zusammenstellungen über das bezüglich der Pilzpigmente bisher Bekannte haben ZOPF⁶⁾ sowie NADSON⁷⁾ geliefert.

Nicht immer ist die Farbstoffproduktion bei Pilzen ein unter allen Verhältnissen sich vollziehender Stoffwechselvorgang. So kann man bei *Aspergillus niger* unter Bedingungen, welche der Konidienbildung nicht günstig sind, häufig ein auffallendes Hervortreten eines gelben Pigmentes im konidienlosen weißen Myzel beobachten, dessen Natur noch zu unter-

1) GROTFELD, Fortschr. d. Mediz., 1889, p. 41. — 2) PROVE, Cohns Beitr. Biol., Bd. IV. — 3) Vgl. hierzu E. LUCKHARDT, Farbstoffbildg. bei Spaltpilzen, Dissert. Freiburg, 1901; H. PAPENHAUSEN, Arbeit. bakteriöl. Inst. Karlsruhe, Bd. III, Heft 1 (1904). — 4) BERTHELOT u. ANDRÉ, Compt. rend., Tome CXII, p. 598. — 5) RULLMANN, Centr. Bakt. (I), 1895, p. 884; (II), 1896, Bd. II, p. 116. Lafar's Handb. techn. Mykol., Bd. III, p. 211 (1904). Der Mikrobe wird neuerdings der Gattung *Actinomyces* zugezählt. — 6) W. ZOPF, Schenks Handb. d. Botan., Bd. IV, p. 418 (1890). — 7) G. NADSON, Die Pigmente der Pilze (1891); Bot. Centr., Bd. I, p. 108 (1892).

suchen ist. MILBURN¹⁾, welcher die Bildung dieses Farbstoffes unter den verschiedensten Ernährungsbedingungen feststellte, meint Beziehungen zu dem schwarzbraunen Conidienpigment annehmen zu dürfen: die hierfür beigebrachten Gründe halte ich nicht für einwandfrei. Wie WEHMER²⁾ und VUILLEMIN³⁾ berichtet haben, bildet *Mucor Rouxii*, der Pilz der „chinesischen Hefe“ („*Amylomyces*“ von CALMETTE), auf Reis gezüchtet, einen charakteristischen orangegelben Farbstoff aus, der in Tröpfchen im Zellinhalte auftritt und auch kristallisierbar sein soll; dasselbe Pigment erscheint ferner bei Aussaat des Pilzes auf Kartoffelscheiben bei Bakteriengegenwart. Auf Zuckerlösungen bleibt aber das Mycel farblos. Eine große Auswahl interessanter Beobachtungen über die Variation der Farbstoffbildung unter dem Einflusse äußerer Faktoren bieten die Arbeiten von MILBURN¹⁾ über *Hypocrea rufa* und von BESSEY⁴⁾ über *Fusarium*-arten.

Der auffallende rote Farbstoff des *Monascus purpureus*, welcher als „Ang-Khak“ in Ostasien zum Färben von Eßwaaren und Getränken verwendet wird, wurde untersucht von PRINSEN GEERLIGS, VORDERMANN und BOORSMA⁵⁾. Das Pigment ist in Chloroform, Alkohol, Äther löslich. Nach BOORSMA kann man eine in Soda lösliche Fraktion: α -Oryzaerubin von einem in Soda unlöslichen β -Oryzaerubin abtrennen. Daß es sich um Anthrachinonderivate handelt, wie PRINSEN GEERLIGS annahm, erscheint mir nicht recht wahrscheinlich.

Der dunkle Conidienfarbstoff des *Aspergillus niger*, das „Aspergillin“, ist nach den Untersuchungen von LINOSSIER⁶⁾ in Ammoniakwasser und anderen Alkalien mit rotbrauner Farbe löslich; diese Lösungen sind leicht oxydabel. Auch Alkohol löst das Pigment. Die Asche des Aspergillins soll eisenhaltig sein. LINOSSIER schreibt diesem Pigment eine Rolle bei der Atmung zu. PHIPSON⁷⁾ Meinung, daß der Farbstoff der *Palmella cruenta* mit Aspergillin identisch sei, ist gewiß nicht zutreffend.

Der die Rinde des Mutterkornsklerotiums violettbraun tingierende Farbstoff wurde bereits von VAUQUELIN⁸⁾ untersucht. Das Sklererythrin färbt die Membranen der Rindenhyphen, ist in Alkohol, auch in Alkalien mit rotvioletter Farbe löslich und durch Erdalkalien fällbar [DRAGGENDORFF und PODWYSSOTZKY⁹⁾]. Seine Reaktionen und sein Spektrum wurden durch PALM¹⁰⁾ und TICHOMIROW¹¹⁾ näher studiert. Ein Derivat des Sklererythrins soll DRAGGENDORFFS „Sklerojodin“ sein, welches gemeinsam mit dem Hauptpigment gefunden wird und in KOH oder H₂SO₄ mit jodähnlicher Farbe löslich ist.

Die bei Pilzen weit verbreiteten anderen violetten Farbstoffe dürften sich den erwähnten wohl anreihen. Auch die braunen bis schwarzen Färbungen vieler Ascomyceten und Pilzsporen stehen damit vielleicht in Beziehungen; doch fehlen einschlägige Untersuchungen. In früherer Zeit setzte man sie in Verbindung mit Huminstoffen [BRACONNOT, LU-

1) TH. MILBURN, Centr. Bakt. (II), Bd. XIII, p. 269 (1904). — 2) C. WEHMER, Centr. Bakt. (II), Bd. VI, p. 362 (1900). — 3) VUILLEMIN, Centr. Bakt. (II), Bd. VIII, p. 411 (1902); Compt. rend., Tome CXXXIV, p. 366 (1902). — 4) E. A. BESSEY, Flora, Bd. XCIII, p. 301 (1904). — 5) H. C. PRINSEN GEERLIGS, Chemik.-Ztg., Bd. XIX, p. 1311 (1895); BOORSMA, Chem. Centr., 1896, Bd. I, p. 1130; WEHMER, Centr. Bakt. (II), Bd. III, p. 105 (1897). — 6) G. LINOSSIER, Compt. rend., Tome CXII, p. 489, 807 (1891). — 7) PHIPSON, Compt. rend., Tome CXII, p. 666 (1891). — 8) VAUQUELIN, Ann. de chim. phys. (2), Tome III, p. 337 (1816). — 9) DRAGGENDORFF u. PODWYSSOTZKY, Arch. exp. Path., Bd. VI, p. 163 (1876). — 10) R. PALM, Zeitschr. analyt. Chem., Bd. XXII, p. 319 (1883). — 11) TICHOMIROW, Pharm. Zeitschr. f. Rußl., 1885, p. 241.

cas¹⁾]. Den „schwarzen“ Apothecienfarbstoff einer Reihe von Flechten hat BACHMANN²⁾ untersucht; es handelt sich hier um blaue oder braune Pigmente.

Rote Pilzfarbstoffe kennt man in großer Zahl. Eine Reihe von ihnen, wie A. WEISS³⁾ für *Russula*-Pigmente zeigte, besitzen in alkoholischer Lösung schöne Fluoreszenz, desgleichen das von REINKE⁴⁾ aus *Penicillium clavariiformis* dargestellte kristallisierbare Mykoporphyrin, sowie das von PHIPSON⁵⁾ von *Agaricus ruber* angegebene Ruberin. Mykoporphyrin fluoresziert schön orangefarben, das Ruberin blan. Diese Stoffe sind weiter chemisch nicht erforscht. Ebenso wenig auch das rote Pigment des Fliegenpilzes, mit welchem sich SCHRÖTER, WEISS und GRIFFITHS⁶⁾ näher befaßten. GRIFFITHS gab dem Amanitin die Formel $C_{19}H_{18}O_6$; es ist unlöslich in Wasser, löslich (mit grüner Fluoreszenz) in Alkohol. Säure oder Alkalien rufen in den Lösungen keine Farbenänderung hervor. Nach GRIFFITHS wird das Amanitin von einem ätherlöslichen grünen Farbstoffe $C_{29}H_{20}O_{10}$ begleitet.

Das Pigment des Hymeniums von *Boletus luridus*: Luridussäure wurde durch BOEHM⁷⁾ isoliert, ebenso die Pantherinussäure, welche die Färbung des Hutes von *Amanita pantherina* bedingt. Die Luridussäure wurde aus dem Alkoholextrakte des Pilzes mittelst Bleifällung erhalten; sie bildet rote in Wasser lösliche Kristalle, ihre Lösung färbt die Haut gelb und gibt mit Jod eine blaue Reaktion. Bei ihrer Zersetzung entsteht Bernsteinsäure. Beide Säuren sind sonst einander ähnlich und dürften Phenolcharakter besitzen. Da die schwach alkalische Lösung der Luridussäure sich an der Luft blau färbt, so ist die Möglichkeit eines Zusammenhanges mit der Selbstbläuung des Pilzes an der Luft nicht ausgeschlossen. Zu untersuchen sind daher auch die Beziehungen der Luridussäure zu dem von BERTRAND⁸⁾ beschriebenen Boletol aus *Bol. cyanescens* Bull., *luridus* Sch., *satanas* Lenz, welches ebenfalls von seinem Entdecker durch Bleifällung des Alkoholextraktes aus den Pilzen dargestellt wurde und rote Kristalle bildet.

Eine Reihe von Pilzfarbstoffen seien nur in folgenden kurzen Angaben angeführt, da sie weiter nicht genauer untersucht worden sind.

Karminroter Lactariusfarbstoff, der mit Alkali violett wird [TAYLOR⁹⁾]. Violetter Farbstoff in *Lactar. deliciosus*: BACHMANN¹⁰⁾. Ein der Polyporsäure ähnlicher Farbstoff in *Lactar. turpis* [HARLAY¹¹⁾] gibt mit Ammoniak Violett färbung. Thelephorsäure, der rote Farbstoff der Thelephoreen [ZOPF¹²⁾], kristallisiert, ist in Alkohol löslich. Russularot (SCHRÖTER, WEISS, BACHMANN l. c.) ist in den Hyphenmembranen abgelagert, löst sich in Wasser und verdünntem Alkohol mit roter Farbe und blauer Fluoreszenz; Alkali färbt die Lösungen gelb. Hiervon ist nach BACHMANN der rote Farbstoff der Gomphidier verschieden. Bulgariin und

1) H. BRACONNOT, Ann. chim. phys. (2), Tome LXIX, p. 434 (1838); H. LUCAS, Lieb. Ann., Bd. XXXVII, p. 90 (1841). — 2) E. BACHMANN, Zeitschr. wissensch. Mikrosk., Bd. III, p. 216 (1886). — 3) A. WEISS, Wien. Akad. Sitzber., Bd. XCI (I), p. 446 (1885). — 4) J. REINKE, Ann. jard. bot. Buitenzorg, Tome VI, p. 74 (1886). — 5) PHIPSON, Chem. News, Vol. LVI, p. 199 (1882). — 6) SCHRÖTER, WEISS, l. c., GRIFFITHS, Compt. rend., Tome CXXII, p. 1342 (1896); Tome CXXX, p. 42 (1900). — 7) R. BOEHM, Arch. exp. Pathol., Bd. XIX, p. 60 (1885). — 8) G. BERTRAND, Compt. rend., Tome CXXXIII, p. 1233 (1901); Tome CXXXIV, p. 124 (1902). — 9) TH. TAYLOR, Just bot. Jahresber., 1889, Bd. I, p. 53. — 10) BACHMANN, zit. bei ZOPF, Die Pilze, l. c., p. 430. — 11) V. HARLAY, Bull. soc. mycol., 1896, p. 156. — 12) W. ZOPF, Bot. Ztg., 1889, p. 69.

Bulgarcoerulein: nach ZOPF¹⁾ der rote und blaue Bulgariafarbstoff. Bulgarerythrin ist ein wasserlösliches rotes Pigment. Für eine Reihe von Pilzfarbstoffen wurde Abstammung vom Anthracen und Anthrachinon vermutet. So von BACHMANN²⁾ für den an den zinnoberroten Ringen des Hutstieles von *Agaric. armillatus* auskristallisierenden Farbstoff; derselbe ist in Alkohol und Äther unlöslich und löst sich in Alkalien mit rotvioletter Farbe. Den ähnlich bei *Paxillus atrotomentosus* Btsch. vorkommenden Farbstoff erklärte THÖRNER³⁾ für ein Dioxychinon der Zusammensetzung $C_{11}H_8O_4$; seine dunkelbraunen Kristalle lösen sich in Alkohol mit weinroter Farbe; etwas NH_3 bewirkt violetten Farbumschlag. BACHMANN erklärte auch den roten Farbstoff der Paraphysen von *Cladonia coccifera* für ein Anthrachinonderivat, desgleichen FRITSCH⁴⁾ das braune Pigment von *Polysaccum pisocarpium*. Rhizopogonsäure, der rote kristallisierende Farbstoff von *Rh. rubescens* entspricht nach OUDEMANS⁵⁾ der Formel $C_{14}H_{18}O_2$, ist in Alkohol löslich und färbt sich mit Alkalien violett. Über „Pezizarot“ oder Xylerythrinsäure vergl. BACHMANN l. c. Xanthotrametin nach ZOPF⁶⁾ der rote kristallisierende Farbstoff von *Trametes cinnabarina*. Alkalien färben seine alkoholische Lösung gelb.

Der ockergelbe bis braune Farbstoff von Eichen bewohnenden Polyporusarten ist die Polyporussäure von STAHLSCHMIDT⁷⁾. Ihre Quantität soll in alten Fruchtkörpern angeblich bis 40% der Trockensubstanz des Pilzes betragen. Die aus kochendem Alkohol erhaltenen Kristalle entsprachen der Formel $C_9H_7O_2$. Die Salze der Säure sind gut charakterisiert, die Alkalisalze lösen sich mit violetter Farbe. Mit Zinkstaub reduziert gibt die Polyporussäure Benzol, bei Behandlung mit KOH Benzaldehydgeruch.

Polyporus hispidus führt nach ZOPF⁸⁾ einen harzartigen gummitgelben Farbstoff, welcher sich in Alkali mit rotgelber Farbe löst und eine olivengrüne Eisenreaktion zeigt. Er ist ein Membranfarbstoff. In der Kalischmelze entstand aus ihm Phloroglucin. Inolomsäure ist nach ZOPF⁹⁾ der rotgelbe kristallisierende Farbstoff von *Cortinarius Bulliardii* (Pers.). Die methylalkoholische gelb fluoreszierende Lösung gibt eine olivenbraune Eisenreaktion. Die von BACHMANN (l. c.) untersuchten gelben Pigmente aus den Zellmembranen im Hute von *Hygrophorus*arten, *Boletus scaber*, im Fruchtkörper von *Peziza echinospora* kennt man nicht genauer.

Schon von DÖBEREINER¹⁰⁾ und späterhin vielfach untersucht ist der bekannte grüne Farbstoff, welchen *Chlorosplenium aeruginosum* in faulem Holze erzeugt. ROMMIERS¹¹⁾ Xylindein erhielt LIEBERMANN¹²⁾ kristallisiert: es löst sich mit blaugrüner Farbe in Wasser und Alkalien, und wird in der alkalischen Lösung durch Zucker reduziert. Das Spektrum des

1) W. ZOPF, Beitr. z. Physiol. u. Morphol. nied. Org., Heft 2 (1892), p. 17. — 2) E. BACHMANN, Ber. bot. Ges., Bd. IV, p. 69 (1886). Spektroskop. Untersuch. v. Pilzfarbstoffen, Prog. d. Gymnas. Plauen, 1886. — 3) W. THÖRNER, Ber. chem. Ges., Bd. XI, p. 533 (1878); Bd. XII, p. 1630 (1879). — 4) R. FRITSCH, Arch. Pharm., 1889, p. 193. — 5) A. C. OUDEMANS jun., Rec. trav. chim. Pays-Bas, Tome II, p. 155 (1883); Ber. chem. Ges., Bd. XVI, p. 2768 (1893). — 6) ZOPF, Bot. Ztg., 1889, p. 85. — 7) C. STAHLSCHMIDT, Lieb. Ann., Bd. CLXXXVII, p. 177 (1877); Bd. CXCV, p. 365 (1879). — 8) ZOPF, Bot. Ztg., 1889, p. 54. — 9) ZOPF, Die Pilze, I. c., p. 420. — 10) DÖBEREINER, Schweigg. Journ., Bd. IX, p. 160 (1813). — 11) ROMMIER, Compt. rend., Tome LXVI, p. 108. — 12) C. LIEBERMANN, Ber. chem. Ges., Bd. VII, p. 1102 (1874).

Farbstoffes ist vom Chlorophyllspektrum verschieden [PRILLIEUX¹⁾]. FORDOS²⁾ isolierte aus grünfaulem Holze seine in Chloroform lösliche, in Wasser unlösliche Xylochlorinsäure. GÜMBELs „Isoxylinensäure“³⁾ und BLEYS Xylochlorinsäure⁴⁾ sind Synonyme für das Rohrpräparat. Holzbewohnende Pilze färben ihr Substrat mitunter auch blau. Einen solchen Fall beobachtete RIDEAL⁵⁾ an *Abies balsamea* und H. v. SCHRENK⁶⁾ fand Blaufärbung des Holzes von *Pinus ponderosa* durch *Dendroctonus ponderosae*.

Einen spangrünen kristallisierenden Farbstoff enthält die *Helvellaceae* *Leotia lubrica* Pers. [ZOPF⁷⁾]. Über blaue und olivgrüne Flechtenfarbstoffe hat BACHMANN⁸⁾ berichtet.

Anhang: Wenig bekannte pilzliche Stoffwechselprodukte.

Hier seien einige nicht näher bekannte Giftstoffe, Säuren, Harze, Riechstoffe kurz angeführt, welche anderweitig nicht eingereiht werden konnten.

Die Helvellasäure von BOEHM und KÜLZ⁹⁾, aus *Helv. esculenta* isoliert, soll die Giftigkeit frischer Morcheln bedingen. Eine zweibasische Säure der Zusammensetzung $C_{12}H_{20}O_7$; wird schon durch kochendes Wasser leicht zersetzt.

Die Agaricinsäure von FLEURY¹⁰⁾ aus *Pyloporus officinalis* dargestellt, soll 14—16 Proz. der Trockensubstanz dieses Pilzes bilden; eine zweibasische kristallisierbare Säure von der Formel $C_{16}H_{30}O_5 + 1\frac{1}{2} H_2O$ [JAHNS, SIEDLER und WINZHEIMER¹⁰⁾], welche bei der Oxydation mit rauchender HNO_3 Bernsteinsäure und Buttersäure liefert. Sie löst sich in kochendem Wasser; beim Erkalten scheiden sich gallertartige Massen aus, während die darüberstehende Flüssigkeit blau fluoresziert. ADRIAN und TRILLAT¹¹⁾ gaben aus dem Lärchenschwamm noch eine zweite kristallisierbare Substanz von der Zusammensetzung $C_{39}H_{60}O_6$ an, welche keinen sauren Charakter besitzt („Pseudoagaricinsäure“). SCHMIEDER¹²⁾

teilt der Agaricinsäure die Konstitution $C_{14}H_{27}(OH) < \begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix} + 1\frac{1}{2} H_2O$ zu. JAHNS hat aus dem *Polyporus officinalis* noch ein kristallinisches „ γ -Harz“: $C_{14}H_{20}O_2$, unlöslich in Kalilauge, ein „ δ -Harz“ $C_{12}H_{22}O_4$ von Säurecharakter, ferner ein rotes Harz abgetrennt. Letzteres soll 30 Proz. der Pilzsubstanz ausmachen und ließ sich in ein helleres $C_{17}H_{28}O_3$ und ein dunkleres Harz $C_{15}H_{24}O_4$ scheiden. Die Harze des Lärchenschwammes wurden übrigens schon von BOUILLON-LAGRANGE¹³⁾ und anderen älteren Chemikern untersucht.

Die sonst bei Pilzen als „Harzsäuren“ angegebenen Stoffe finden sich in den Zusammenstellungen ZOPFS erwähnt.

1) PRILLIEUX, Bull. soc. bot., Tome XXIV, p. 167 (1877). — 2) FORDOS (1863). — 3) GÜMBEL, Flora 1858. — 4) BLEY, Arch. Pharm., 1858. Über die Grünfäule auch ZUKAL, Österr. bot. Zeitschr., Bd. XXXVII, p. 41 (1887). — 5) RIDEAL, Chem. News, Vol. LIII, p. 277 (1886). — 6) H. v. SCHRENK, U. S. Department of Agricult. Bull., No. 36 (1903). — 7) ZOPF, Die Pilze, I. c., p. 429. — 8) E. BACHMANN, Zeitschr. wiss. Mikrosk., Bd. III, p. 216. — 9) R. BOEHM u. KÜLZ, Arch. exp. Pathol., Bd. XIX, p. 403 (1885). — 10) E. JAHNS, Arch. Pharm., Bd. CCXXI, p. 260 (1883); P. SIEDLER u. WINZHEIMER, Ber. pharm. Ges., Bd. XII, p. 64 (1902). — 11) ADRIAN u. TRILLAT, Compt. rend., Tome CXXXII, p. 151 (1901); Just bot. Jahresber., 1901, Bd. II, p. 2. — 12) J. SCHMIEDER, Arch. Pharm., Bd. CCXXIV, p. 641 (1886). — 13) BOUILLON-LAGRANGE, Ann. de chim., Tome LI, p. 75 (1804). Ältere Literatur bei TSCHIRCH, Die Harze (1900), p. 124.

Der moschusartige Riechstoff von *Nectria moschata*, zu welchem Pilz nach GLÜCK¹⁾ das „*Selenosporium aquaeductum*“ und *Fusarium* oder *Fusisporium moschatum* der früheren Autoren zu zählen ist, soll nach KITASATO²⁾ in Alkohol löslich sein. Genauer ist über die Substanz nicht bekannt.

§ 3.

Flechtenfarbstoffe und Flechtensäuren.

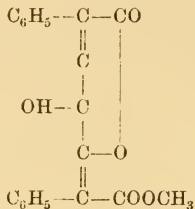
Im Flechtenthallus kommt eine große Zahl merkwürdiger aromatischer Stoffe vor, von denen die meisten Säurecharakter oder Farbstoffcharakter besitzen. Viele dieser Substanzen sind aus dem Pflanzenreiche sonst nicht bekannt. Sie kristallisieren zum großen Teile gut und auch ihre Konstitution wurde in einer Reihe von Fällen festgestellt. Um ihr Studium haben sich besonders HESSE, PATERNÒ und ZOPF in zahlreichen Arbeiten große Verdienste erworben. Die biochemische Bedeutung der Flechtensäuren und Flechtenfarbstoffe ist jedoch noch gänzlich unklar geblieben. Da die Flechtenpilze für sich ähnliche Substanzen nicht erzeugen, muß man annehmen, daß die reichliche Kohlenstoffversorgung durch die CO₂-Assimilation der Flechtenalgen irgendwie zur Produktion dieser meist sehr kohlenstoffreichen Verbindungen führt. Aus welchen Stoffen sie im Flechtenorganismus hervorgehen, läßt sich aber noch nicht angeben. Die Flechtensäuren werden oft als Körnchen an der Außenfläche der Hyphenmembranen abgelagert, besonders an den fortwachsenden Rändern des Thallus [SCHWARZ³⁾], oder sie imbibieren die Membranen der Hyphen selbst, oder mögen in weiteren Fällen zu den Stoffen des Zellinhaltes gehören. Ihre Menge stellt oft einen beträchtlichen Anteil der Flechtentrockensubstanz dar. Man hat versucht, diese Stoffe als Schutzmittel gegen Tierfraß zu deuten, worüber die Ausführungen von ZOPF⁴⁾ und von STAHL⁵⁾ zu vergleichen sind. In systematischer Hinsicht wurde ihre Verwertung als Merkmal zur Charakterisierung von Arten und Formen versucht, was ZOPF⁶⁾ in manchen Fällen gelang; doch sind gewisse Stoffe in ihrem Vorkommen inkonstant, oder treten isoliert in bestimmten Varietäten auf.

Die ältere Literatur über die Flechtensäuren findet sich zusammengestellt bei HUSEMANN und HILGER⁷⁾, sowie bei ZOPF⁸⁾; das bis zum Jahre 1898 Bekannte findet sich in einer von HESSE⁹⁾ gegebenen Übersicht. Im nachstehenden seien die Haupttatsachen bezüglich der einzelnen Substanzen in aller Kürze angeführt.

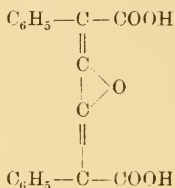
1. Vulpinsäure, der gelbe Farbstoff der *Evernia vulpina*, schon 1831 entdeckt durch BEBERT¹⁰⁾, ist auch in einzelnen Formen der *Xantoria parietina* nachgewiesen [STEIN¹¹⁾]. Ausbeute aus *Evernia* 1,5—4 Proz. Sie ist in Chloroform und CS₂ leicht löslich, bildet aus Alkohol schwefelgelbe Kristalle der Formel C₁₉H₁₄O₅ [MÖLLER und STRECKER¹²⁾].

1) H. GLÜCK, Englers bot. Jahrb., Bd. XXXI, p. 495 (1902). — 2) KITASATO, Centr. Bakt., Bd. V (1889); Chem. Centr., 1889, Bd. I, p. 524. — 3) F. SCHWARZ, Cohns Beitr. z. Biol., Bd. III, p. 249 (1880). — 4) ZOPF, Biol. Centr., Bd. XIV, p. 593 (1896). — 5) E. STAHL, Festschr. f. E. Haeckel (1904). — 6) ZOPF, Beihefte bot. Centr., Bd. XIV, p. 95 (1903). — 7) HUSEMANN u. HILGER, Pflanzenstoffe. — 8) ZOPF, Die Pilze, 1890. — 9) O. HESSE, Journ. prakt. Chem., Bd. LVIII, p. 465 (1898). — 10) BEBERT, Journ. pharm., Vol. XVII, p. 696 (1831), „Vulpulin“. — 11) STEIN, Zeitschr. f. Chem., Bd. VII, p. 97; Bd. VIII, p. 47. — 12) MÖLLER u. STRECKER, Lieb. Ann., Bd. CXIII, p. 56 (1860).

Mit Alkali gekocht, liefert sie Kohlensäure, Methylalkohol und die Säure $C_{16}H_{16}O_3$, welche SPIEGEL¹⁾ als Dibenzylglykolsäure (Oxatolylsäure) bestimmte. Entsprechend der Konstitution der Oxatolylsäure, liefert die weitere Einwirkung von Barytwasser auf Vulpinsäure Oxalsäure und α -Toluylsäure neben Methylalkohol. SPIEGEL teilt auf grund dieser Verhältnisse der Vulpinsäure die Konstitution einer Laktonkarbonsäure:



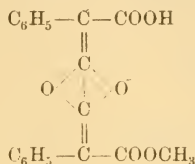
zu. Doch ist nach VOLHARD²⁾, dem wir eine elegante Synthese der Vulpinsäure verdanken, für die Stammsäure der Vulpinsäure, die Pulvinsäure, deren Methylester die Vulpinsäure ist, auch die Formel einer ungesättigten Glyciddikarbonsäure:



möglich. Vulpinsäure ist ein Protoplasmagift [KOBERT³⁾]. Das „Chrysopikrin“ aus *Xanthoria* = nach STEIN Vulpinsäure. ZOPF⁴⁾ fand Vulpinsäure auch in *Calycium chlorinum* (2,5–8,25 Proz.), *C. Stenhammeri* und in der leprösen Form von *Cyphelium chrysocephalum* Ach. Etwas Vulpinsäure enthält nach HESSE⁵⁾ auch *Parmelia perlata* von amerikanischen Chinarinden. 2. *Callopisminsäure* ist Äthylpulpinsäure; wurde durch ZOPF⁶⁾ neben Vulpinsäure in *Gasparrinia* (*Physcia*) *mediana* und *Callopisma vitellinum* Ehrh. und *Candelaria concolor* (Dicks.) im Benzolextrakte in geringer Menge gefunden; auch in *Gyalolechia aurella* Hffm. 3. *Propylpulpinsäure* findet sich nach ZOPF⁶⁾ vielleicht im *Thallus* von *Lecanora epanora*. 4. *Calycin*, ein von HESSE⁷⁾ in *Calycium chrysocephalum* entdeckter, später durch HESSE⁸⁾ und ZOPF⁶⁾ in vielen der oben erwähnten und anderen Flechten aufgefundenen Stoff ist ein Säureanhydrid der Zusammensetzung $C_{18}H_{12}O_5$; mit Alkali gekocht, gibt es zunächst die zugehörige Calycinsäure, sodann zerfällt es in Oxalsäure und α -Toluylsäure. Es ist isomer mit Pulvinsäure und

1) A. SPIEGEL, Ber. chem. Ges., Bd. XIII, p. 1629 (1880); *ibid.*, p. 2219; Bd. CIV, p. 873, 1686; Bd. XV, p. 1546 (1882); Lieb. Ann., Bd. CCXIX, p. 1 (1883). — 2) VOLHARD, Lieb. Ann., Bd. CCLXXXII, p. 1 (1894). — 3) KOBERT, Sitz.-Ber. Dorpater Naturforsch.-Ges., 1892, p. 157. — 4) ZOPF, Lieb. Ann., Bd. CCLXXXIV, p. 120 (1895). — 5) O. HESSE, Lieb. Ann., Bd. CCLXXXIV, p. 173 (1895). — 6) ZOPF, Lieb. Ann., CCLXXXIV, p. 107 (1894); Bd. CCXCVII, p. 271 (1897). — 7) HESSE, Ber. chem. Ges., Bd. XIII, p. 1816 (1880). — 8) HESSE, Journ. prakt. Chem., 1900, p. 321. Über Calceinvorkommen noch ZOPF, Beitr. z. Morph. u. Phys. nied. Org., Bd. I, p. 41 (1892); BACHMANN, Flora 1887, p. 291.

steht mit dieser gewiß in Beziehungen. Calycin in Chloroform gelöst gibt mit KOH Rotfärbung [ZOPF¹⁾]. 5. Rhizocarpsäure in 1-proz. Ausbeute in zitronengelben Kristallen aus Rhizocarpon geographicum durch ZOPF²⁾ erhalten, aber auch in einigen anderen Flechten nachgewiesen, entspricht nach ZOPF der Formel $C_{13}H_{10}O_3$, nach HESSE $C_{28}H_{22}O_7$; sie gibt mit Baryt gekocht Äthylpulvinsäure, deren Resorcyilverbindung sie sein soll. Ein Begleitstoff ist nach HESSE³⁾ die Rhizocarpinsäure, ein partielles Verseifungsprodukt der Rhizocarpsäure $C_{38}H_{26}O_9$. HESSE hält die Rhizocarpsäure für Äthyldipulvinsäure. 6. Dipulvinsäure $C_{36}H_{22}O_9$ wies HESSE⁴⁾ in *Candellaria concolor* nach. Zwei weitere gelbe Flechtenfarbstoffe scheinen ebenfalls in den Kreis der Derivate der Dibenzylglykolsäure zu gehören. 7. Pinastrinsäure $C_{19}H_{14}O_6$, welche nach HESSE⁵⁾ der Monomethylester der Oxypulvinsäure $C_{18}H_{12}O_6$ ist:



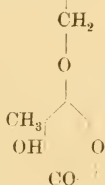
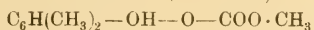
und mit Baryt behandelt Oxypulvinsäure liefert. Nach KOBERT⁶⁾ ein Giftstoff. Beobachtet in *Evernia pinastri* und *juniperina*; ist identisch mit HESSE's Chrysocetrarsäure. 8. Cetrarpinsäure $C_{17}H_{19}O_5 \cdot OCH_3$ begleitet die Pinastrinsäure in *Ev. pinastri* [HESSE⁷⁾]. 9. Coniocybsäure ist nach ZOPF²⁾ ein der Coniocybe *furfuracea* eigentümliches Pigment.

10. Usninsäure, 1844 gleichzeitig durch ROCHLEDER und HELDT⁸⁾, und durch KNOP⁹⁾ entdeckt, ist einer der verbreitetsten Flechtenstoffe; sie kommt vor in vielen Arten von *Usnea*, *Cladonia*, in *Psoroma crassum* Ach., *Rhizocarpon*, *Haemotomma ventosum*, *Biatora lucida* Ach., *Ramalina calycaris*, *Evernia prunastri*, *Imbricaria saxatilis*. Aus *Usnea barbata* erhielt SALKOWSKI¹⁰⁾ 2—3 Proz. Ausbeute. PATERNÒ¹¹⁾ gewann Usninsäure aus *Zeora sordida*, *Lecanora atra* und *Cladonia rangiformis* Hofm. ZOPF¹²⁾ gab die Säure auch von *Ramalina farinacea* (L.), polymorpha (Ach.), sowie von *Parmelia conspersa* Ach. und *Placodium gypsaceum* (Sm.) und *chrysocleum* (Sm.) an. Die Usninsäure, hellgelbe Kriställchen der Zusammensetzung $C_{18}H_{16}O_7$, unlöslich in Wasser, leicht

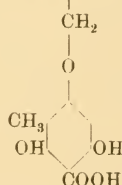
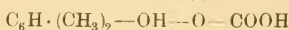
1) ZOPF, Zeitschr. wiss. Mikrosk., Bd. XI, p. 495 (1895). — 2) ZOPF, Beiträge, Bd. V, p. 45 (1895); Lieb. Ann., Bd. CCLXXXIV, p. 107 (1895). Ferner über Rhizocarpsäure: HESSE, Ber. chem. Ges., Bd. XXXI, p. 663 (1898); Journ. prakt. Chem., 1900, p. 321. — 3) HESSE, Journ. prakt. Chem., Bd. LVIII, p. 465 (1898). — 4) HESSE, Ber. chem. Ges., Bd. XXX, p. 1983 (1897); Journ. prakt. Chem., Bd. LVII, p. 409 (1898). — 5) HESSE, Journ. prakt. Chem., Bd. LVII, p. 232 (1898); ZOPF, Beiträge, Bd. I, p. 41 (1892); Lieb. Ann., Bd. CCLXXXIV, p. 107 (1895); HESSE, Lieb. Ann., Bd. CCLXXXIV, p. 157 (1894). — 6) KOBERT, Sitz.-Ber. Dorpater Naturforsch.-Ges., 1892, p. 157. — 7) HESSE, Ber. chem. Ges., Bd. XXX, p. 357 (1897). — 8) ROCHLEDER u. HELDT, Lieb. Ann., Bd. XLVIII, p. 9 (1844). — 9) W. KNOP, Lieb. Ann., Bd. XLIX, p. 103 (1844). — 10) SALKOWSKI, Ber. chem. Ges., Bd. VIII, p. 1459 (1875). Über Darstellung von Usninsäure auch STENHOUSE, Lieb. Ann., Bd. LXVIII, p. 97, 104; HESSE, ibid., Bd. CXVIII, p. 343; Bd. CCII, p. 285. — 11) PATERNÒ, Ber. chem. Ges., Bd. IX, p. 345 (1876); Bd. XI, p. 1839 (1878); Bd. XV, p. 2240 (1882). — 12) ZOPF, Lieb. Ann., Bd. CCXCVII, p. 271 (1897); Bd. CCCVI, p. 282 (1899).

ninsäure $C_{19}H_{16}O_8$, von HESSE¹⁾ in *Usnea* von Chinarinden beobachtet, bildet vielleicht, mit Barytwasser behandelt, Everninsäure. Ist nach HESSE¹⁾ neuen Angaben nur d-Usninsäure. 15. Barbatin $C_9H_{14}O$ [HESSE²⁾] und 16. Usnarsäure $C_{30}H_{22}O_{15}$ in der javanischen *Usnea plicata* (L.) neben 17. Plicatsäure $C_{21}H_{36}O_9$ von HESSE³⁾ isoliert, sind nicht genauer erforscht, ebenso 18. Usnarin. 19. Atranorsäure $C_{19}H_{18}O_8$ wurde als Begleiter der Usninsäure von PATERNÒ und OGILIALORO⁴⁾ in *Lecanora atra* entdeckt, später auch in *Stereocaulon vesuvianum* und *Cladonia rangiformis* gefunden. ZOPF⁵⁾ bewies, daß die Atranorsäure ein äußerst verbreiteter Flechtenstoff ist. Enthält der Flechtenthallus viel Atranorsäure, so färbt er sich mit KOH gelb. Das „Parmelin“ HESSE⁶⁾ ist mit Atranorsäure identisch. HESSE⁷⁾ nennt neuerdings die Atranorsäure „Atranorin“; sie ist der Methyl ester einer Säure $C_{18}H_{18}O_9$ (Atranorinsäure). Atranorsäure ist nach HESSE der Methyl ester einer Laktonsäure, deren Laktoubildung bei der Einwirkung von Alkoholen unter gleichzeitiger Spaltung der Substanz in β -Orcinkarbonsäuremethylester (Physcianin) und Hämatommsäureester aufgehoben wird.

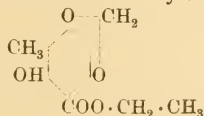
Atranorsäure (Atranorin):



Atranorinsäure:

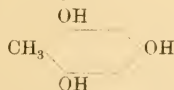


Hämatommsäureäthylester:



β -Orcinkarbonsäuremethylester $C_6H \cdot (CH_3)_2 \cdot OH \cdot OH \cdot COO \cdot CH_3$

Das von HESSE als Spaltungsprodukt der Atranorsäure erhaltene Physciol $C_7H_8O_3$ scheint ein Methyltrioxybenzol



zu sein. 20. Hämatommsäure, welche aus Atranorsäure durch Erhitzen

1) HESSE, Ber. chem. Ges., Bd. X, p. 1324 (1877); Lieb. Ann., Bd. CXXXVII, p. 241; Bd. CCLXXXIV, p. 157 (1894). — 2) HESSE, Lieb. Ann., Bd. CCLXXXIV, p. 157 (1894). — 3) HESSE, Journ. prakt. Chem., Bd. LXII, p. 430 (1900). Über Usnarsäure auch F. SCHULTE, l. c. — 4) E. PATERNÒ u. OGILIALORO, Ber. chem. Ges., Bd. X, p. 1100; PATERNÒ, ibid., Bd. XIII, p. 1878 (1880); Bd. XV, p. 2240. — 5) ZOPF, Lieb. Ann., Bd. CCLXXXVIII, p. 38 (1895); Bd. CCXCVII, p. 271 (1897); Bd. CCC, p. 322 (1898); Bd. CCCVI, p. 282 (1899). — 6) HESSE, Lieb. Ann., Bd. CCLXXXIV, p. 174; Ber. chem. Ges., Bd. XXX, p. 357 (1897). — 7) HESSE, Ber. chem. Ges., Bd. XXX, p. 357, 1983 (1897); Journ. prakt. Chem., Bd. LVII, p. 232 (1898).

mit Alkohol zuerst von PATERNO und OGLIALORO erhalten wurde: $C_{11}H_{12}O_5$, ist von ZOPF¹⁾ als natürlicher Flechtenstoff angegeben worden, jedoch vielleicht nur ein Spaltungsprodukt der Atranorsäure. Nach HESSES Nomenklatur ist sie der Äthylester einer Säure $C_{10}H_9O_4 \cdot COOH$, welche die Bezeichnung „Hämatommsäure“ zu führen hätte. 21. Ventosarsäure, nicht genauer bekannt, vertritt in Haematoma ventosum die vorgenannte Säure [ZOPF²⁾]. 22. Zeorin, von PATERNO³⁾ in Zeora (Lecanora) sordida entdeckt, später jedoch durch ZOPF⁴⁾ in größerer Verbreitung nachgewiesen, soll der Atranorsäure nahestehen; als Formel wird $C_{52}H_{88}O_4$ angegeben. Mit salzsaurem Alkohol gekocht, liefert es das Zeorinin $C_{52}H_{84}O_2$. 23. Psoromsäure, neben Usninsäure im Ätherextrakt von Placodium (Psoroma) crassum: $C_{21}H_{16}O_9$ ist nach ZOPF⁵⁾ wahrscheinlich ebenfalls mit Atranorsäure verwandt. Sie findet sich auch in Stereocaulonarten und Rhizocarpon geographicum. Synonym sind Parellsäure von SCHUNCK⁶⁾, Zeorsäure und Squamarsäure von ZOPF. Die Benennung Parellsäure soll als die älteste den anderen Namen vorgezogen werden. 24. Placodin aus Placodium melanaspis, kupferrote Kristalle, in Alkalien violette Lösungen bildend, ist nach ZOPF⁷⁾ ebenfalls der Atranorsäure nahestehend. 25. Atrasäure $C_{16}H_{18}O_5$ aus Lecanora atra von PATERNO⁸⁾ angegeben. 26. Physcianin, von HESSE⁹⁾ aus Xanthoria parietina dargestellt, dürfte wohl ebenso wie Physciol sekundär aus Atranorsäure gebildet sein. Es ist identisch mit dem „Ceratophyllin“ HESSE¹⁰⁾ aus Parmelia physodes, sowie mit PATERNOs Atrasäure. Physcianin ist der Methylester der β -Orcinkarbonsäure: $(CH_3)_2 \cdot C_6H \cdot (OH)_2 \cdot COOCH_3$ oder $C_8H_9O_2 \cdot COOCH_3$ und sehr ähnlich seinem niederen Homologen, dem Orsellinsäuremethylester. 27. Divaricatsäure $C_{22}H_{26}O_7$ oder $C_{21}H_{23}O_6(OCH_3)$ [HESSE¹¹⁾] in Evernia divaricata und anderen Flechten. 28. Ramalsäure ein Isomeres der Everssäure aus Ramalina pallinaria [HESSE¹²⁾] $C_{17}H_{16}O_7$ gibt bei Barytbehandlung Orcin und Eversinsäure. Die Isomerie mit Everssäure dürfte auf verschiedener Laktobildung beruhen. Zweifelhafte ist die später nicht mehr wieder gefundene Sordidasäure $C_9H_{10}O_4$ aus Lecanora sordida var. rugosa [HESSE¹³⁾]. 29. Thiophansäure $C_{12}H_6O_{12} + aq.$ aus Lecanora sordida var. Swartzii; isomer mit Mellithsäure [HESSE¹⁴⁾]. 30. Lecasterinsäure $C_{10}H_{26}O_4$, mit ihrem Anhydrid, in derselben Flechte vorkommend [HESSE¹⁴⁾]. 31. Caperatsäure $C_{22}H_{38}O_8$, mit Usninsäure in Parmelia caperata [HESSE¹⁵⁾], daneben Caperin und Caperidin $C_{24}H_{40}O_2$ und die

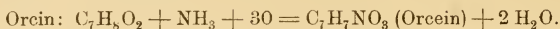
1) ZOPF, Lieb. Ann., Bd. CCLXXXVIII, p. 53 (1895); Bd. CCXCVII, p. 271 (1897); Bd. CCCXIII, p. 317 (1900). — 2) ZOPF, Lieb. Ann., Bd. CCXCV, p. 222 (1896). — 3) PATERNO, Ber. chem. Ges., Bd. IX, p. 345, 1382 (1876). — 4) ZOPF, Lieb. Ann., Bd. CCLXXXIV, p. 107 (1895); Bd. CCLXXXVIII, p. 38 (1895); Bd. CCXCVII, p. 271 (1897); HESSE, Journ. prakt. Chem., Bd. LVIII, p. 465 (1898). — 5) ZOPF, Lieb. Ann., Bd. CCLXXXVIII, p. 38 (1895). Entdeckte von SPICA, Ber. chem. Ges., Bd. XVI, p. 427 (1883). — 6) SCHUNCK, Lieb. Ann., Bd. LIV, p. 274; HESSE, Ber. chem. Ges., Bd. XXX, p. 357 (1897); Journ. prakt. Chem., Bd. LVIII, p. 465 (1898). — 7) ZOPF, Lieb. Ann., Bd. CCLXXXVIII, p. 38 (1895). — 8) PATERNO, Ber. chem. Ges., Bd. IX, p. 345 (1876). — 9) HESSE, Lieb. Ann., Bd. CCLXXXIV, p. 188 (1895); Journ. prakt. Chem., Bd. LVII, p. 409 (1898); Ber. chem. Ges., Bd. XXX, p. 357 (1897). — 10) HESSE, Lieb. Ann., Bd. CXIX, p. 365. — 11) HESSE, Ber. chem. Ges., Bd. XXX, p. 357 (1897); ZOPF, Lieb. Ann., Bd. CCXCVII, p. 271 (1897); Bd. CCC, p. 322 (1898). — 12) HESSE, Ber. chem. Ges., Bd. XXX, p. 357 (1897); Journ. prakt. Chem., Bd. LVII, p. 232 (1898). — 13) HESSE, Journ. prakt. Chem., Bd. LVIII, p. 465 (1898). — 14) HESSE, Ber. chem. Ges., Bd. XXX, p. 357; Journ. prakt. Chem., Bd. LVIII, p. 465 (1898). — 15) HESSE, Journ. prakt. Chem., Bd. LVII, p. 409 (1898); Ber. chem. Ges., Bd. XXX, p. 357, 1893; ZOPF, Lieb. Ann., Bd. CCCVI, p. 282 (1899).

zweibasische Caprarsäure $C_{21}H_{20}O_{12}$. GERLINGS Physodin¹⁾ dürfte nach HESSE ein Gemenge von Caprarsäure und Atranorsäure gewesen sein. 32. Nephrohim in Nephromium luitanicum, nach HESSE²⁾ wahrscheinlich $C_{15}H_9O_5 \cdot OCH_3$, ockerfarbene Nadeln, die sich in Alkalien mit blutroter Farbe lösen; dürfte zum Physcion sich ähnlich verhalten, wie Emodin zur Chrysophansäure. Emodin kommt nicht wie BACHMANN³⁾ angab, in Nephromium vor. Ein Begleitstoff ist das Nephtrin $C_{20}H_{32} + H_2O$, ein Diterpenderivat. 33. Umbilicarsäure aus Gyrophoraarten: ZOPF, HESSE⁴⁾, ist $C_{25}H_{22}O_{10}$. 34. Sordidin in Lecanora sordida durch PATERNÖ⁵⁾ entdeckt, ist $C_{13}H_{10}O_8$. 35. Physcinsäure gelbe Nadeln aus Xanthoria parietina: PATERNÖ⁶⁾. 36. Rangiformsäure in Cladonia rangiformis mit Atranorsäure [PATERNÖ⁶⁾] ist nach HESSE⁷⁾ $C_{20}H_{33}O_5 \cdot OCH_3$. 37. Thamnolsäure in der Rinde von Thamnolia vermicularis [ZOPF⁸⁾] ist nach HESSE⁹⁾ $C_{20}H_{18}O_{11}$; gibt mit Ammoniak tiefgelbe Lösung. 38. Lobar-säure aus Parmelia omphalodes (L.) [KNOP¹⁰⁾], von manchen für unreine Usnetinsäure gehalten, ist nach HESSE¹¹⁾ eine besondere Flechtensäure: Formel nach ZOPF¹²⁾ $C_{24}H_{26}O_8$. 39. Physodalsäure und Physodalin gab ZOPF¹²⁾ von Parmelia physodes und pertusa an. 40. Rhizonsäure $C_{19}H_{20}O_7$ in Rhizocarpon geographicum [HESSE¹³⁾]; zerfällt mit Baryt behandelt in Kohlensäure, β -Orcin und die der Everninsäure homologe Rhizoninsäure $C_{10}H_{12}O_4$. Rhizoninsäure ist isomer mit dem Physcinin und ist Methyl β -Orcinkarbonsäure $(CH_3)_2 \cdot C_6H \cdot (OH)(OCH_3) \cdot COOH$. 41. Gyrophorsäure, ein Isomeres der folgenden (Lecanorsäure aus Umbilicaria pustulata und einigen anderen Flechten, ist neueren Arbeiten von HESSE¹⁴⁾ zufolge nicht mit Lecanorsäure identisch, wie früher angegeben wurde.

42. Lecanorsäure, aus verschiedenen Arten von Roccella, Lecanora, Variolaria und anderen Flechten bekannt, auch identisch mit ZOPFs Parmeliasäure¹⁵⁾, wurde schon 1842 durch SCHÜNCK¹⁶⁾ dargestellt. Lecanorsäure $C_{16}H_{14}O_7 + H_2O$, schwer in Wasser lösliche farblose Kristalle, die man aus der Flechte durch Extraktion mit Kalkmilch oder mit Äther gewinnen kann, gibt bei der trockenen Destillation Orcin. Mit Wasser gekocht, liefert sie Orsellinsäure $C_8H_8O_4$, bei längerem Kochen Orcin und CO_2 ; Alkalien und Säuren spalten in derselben Weise. Das Re-

1) GERLINGS, Arch. Pharm., Bd. CXXXVII, p. 1. — 2) HESSE, Ber. chem. Ges., Bd. XXX, p. 1983 (1897); Journ. prakt. Chem., Bd. LVII, p. 409 (1898). — 3) BACHMANN, Ber. chem. Ges., Bd. V, p. 192. — 4) ZOPF, Lieb. Ann., Bd. CCC, p. 322 (1898); HESSE, Journ. prakt. Chem., Bd. LVIII, p. 465 (1898). — 5) E. PATERNÖ, Ber. chem. Ges., Bd. IX, p. 345 (1876); Bd. X, p. 1382; PATERNÖ u. CROSA, Chem. Centr., 1895, Bd. I, p. 57. — 6) PATERNÖ, Ber. chem. Ges., Bd. XV, p. 2240 (1882). — 7) HESSE, Journ. prakt. Chem., Bd. LVII, p. 232 (1898). — 8) ZOPF, Hedwigia, Bd. XXXII, p. 66 (1892). — 9) HESSE, Journ. prakt. Chem., Bd. LVIII, p. 465 (1898); Bd. LXII, p. 430 (1900). — 10) KNOP, Chem. Centr., 1872, p. 172. — 11) HESSE, Journ. prakt. Chem., Bd. LXIV, p. 110 (1901). — 12) ZOPF, Lieb. Ann., Bd. CCC, p. 322 (1898). — 13) HESSE, Ber. chem. Ges., Bd. XXXI, p. 663; Journ. prakt. Chem., Bd. LVIII, p. 465 (1898). — 14) HESSE, Journ. prakt. Chem., Bd. LVIII, p. 465; Bd. LXII, p. 430 (1900); ZOPF, Lieb. Ann., Bd. CCC, p. 322 (1898); STENHOUSE, Lieb. Ann., Bd. LXX, p. 218; ZOPF, Lieb. Ann., Bd. CCCIII, p. 317 (1900). — 15) ZOPF, Lieb. Ann., Bd. CCXCV, p. 278 (1897). — 16) SCHÜNCK, Lieb. Ann., Bd. XLI, p. 157; Bd. LIV, p. 261; Bd. LXI, p. 72 (1847); Journ. prakt. Chem., Bd. XLIV, p. 18 (1849). Vgl. über Roccellastoffe weiter: ROBIQUET, Ann. chim. phys. (2), Tome XLII, p. 236 (1829); Tome LVIII, p. 320 (1835); FR. HEEREN, Schweigg. Journ., Bd. LIX, p. 313, 479 (1830); STENHOUSE, Lieb. Ann., Bd. LXVIII, p. 55 (1848); LAURENT u. GERHARDT, Compt. rend., Tome XXVII, p. 164 (1848); Ann. chim. phys. (3), Tome XXIV, p. 315 (1848).

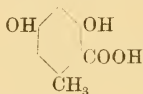
aktionsgemisch mit Ammoniak behandelt färbt sich infolge der Bildung von Orcein aus Orcin rot:



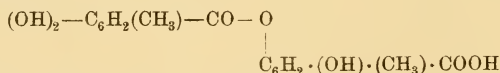
Nach LIEBERMANN¹⁾ wird aber ein Gemenge von zwei Farbstoffen: $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NO}_4$ und $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$ gebildet. Darauf beruht die Bereitung der Orseille aus lecanorsäurehaltigen Flechten.

Der aus Ochrolechia tartarea und anderen Flechten bereitete Lakmus enthält nach KANE²⁾ als Hauptbestandteil das Azolithmin $\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_4$. Der Lakmusfarbstoff ist eine schwache Säure, doch stärker sauer als Phenolphthalein; die nicht dissoziierte Substanz ist in wässriger Lösung rötlich gefärbt, die Anionen der Alkalisalze sind blau, worauf die bekannte Anwendung als Indikator beruht. MITCHELL³⁾ fand auch Orcein im Lakmus, nicht aber das von WARTHA⁴⁾ als Bestandteil des käuflichen Lakmus angegebene Indigotin. HENRICH und MEYER⁵⁾ haben auf die Analogien zwischen Lakmusfarbstoff und Oxydationsprodukten des Amidoresorcins aufmerksam gemacht. Der von TRAUB und HOCK⁶⁾ durch Schmelzen von Resorcin mit Natriumnitrit erhaltene ausgezeichnete Indikator „Lakmoid“ hat aber mit Lakmus nichts zu tun.

Lecanorsäure gibt eine blutrote Färbung mit Chlorkalk. Mit KOH und Chloroform erwärmt, zeigen lecanorsäurehaltige Flechtendekokte eine schöne eosinartige Farbenreaktion: Homofluoresceinprobe [SCHWARZ⁷⁾]. Beim Erhitzen mit Methylalkohol liefert Lecanorsäure CO_2 , Orcin und Orsellinsäuremethylester⁸⁾. Nach ihren Zerfallreaktionen und ihren physikalisch-chemischen Konstanten ist Orsellinsäure 4,6 Dioxy-o-toluylsäure [HENRICH⁹⁾]:

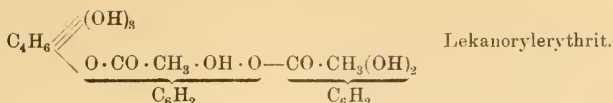


Lecanorsäure selbst dürfte sein:



Wie zuerst HEEREN¹⁰⁾ fand, kommt die Lecanorsäure in den Roccellaarten auch als Erythritester vor; die Verbindung heißt Erythrin oder Erythrinsäure $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_{10}$. JUILLARD¹¹⁾ verdoppelt diese Formel: $\text{C}_{40}\text{H}_{44}\text{O}_{20}$. Sie gibt bei der Hydrolyse Orsellinsäure und Pikroerythrin $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_7$. Letzteres ist weiter spaltbar in CO_2 , Orcin und Erythrit. HESSE¹²⁾ gibt dem Erythrin die Konstitution:

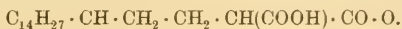
1) C. LIEBERMANN, Ber. chem. Ges., Bd. VIII, p. 1469 (1875). — 2) R. KANE, Lieb. Ann., Bd. XXXIX, p. 25 (1841); Ann. chim. phys. (3), Tome II, p. 1, 129 (1841). Über den ähnlichen Farbstoff aus Crozophora tinctoria: N. JOLY, Ann. chim. phys. (3), Tome VI, p. 111 (1842). — 3) MITCHELL, Arch. Pharm., Bd. CCXII, p. 364 (1878); BROWN, Pharm. Journ. Tr. (4), Tome II, p. 181 (1896). — 4) V. WARTHA, Ber. chem. Ges., Bd. IX, p. 217 (1876). — 5) F. HENRICH u. MEYER, Chem. Centr., 1903, Bd. I, p. 25; HENRICH u. K. DORSCHKY, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVII, p. 1416 (1904). — 6) M. C. TRAUB u. C. HOCK, Ber. chem. Ges., Bd. XVII, p. 2615 (1884). — 7) H. SCHWARZ, Ber. chem. Ges., Bd. XIII (1880). — 8) Vgl. HESSE, Journ. prakt. Chem., Bd. LVII, p. 232 (1898). — 9) F. HENRICH, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVII, p. 1406 (1904). — 10) S. Ann. 16, p. 507. — 11) P. JUILLARD, Bull. soc. chim. (3), Tome XXXI, p. 610 (1904). — 12) HESSE, Journ. prakt. Chem., Bd. LVII, p. 232 (1898). Vgl. auch STENHOUSE, Lieb. Ann., Bd. LXVIII, p. 72; HESSE, Lieb. Ann., Bd. CXXXIX, p. 22. RONCERAY, Bull. soc. chim. (3), Tome XXXI, p. 1097 (1904); HESSE, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVII, p. 4693 (1904).



Von einer Form der *Roccella fuciformis* wurde ein Homologes des Erythrins, das Betaerythrin $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_{10}$ angegeben [MENSCHUTKIN, LAMPARTER¹⁾], dasselbe liefert bei der Hydrolyse nicht Orcin, sondern Betaorcin $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2 = p\text{-Xylol-Orcin } (1,4)(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_2 \cdot (3,5)(\text{OH})_2$.

Die von HEEREN in *Roccella tinctoria* neben Erythrin gefundene Roccellsäure $\text{C}_{17}\text{H}_{32}\text{O}_4$ ist in ihrer Konstitution nicht näher bekannt²⁾. Oxyroccellsäure $\text{C}_{17}\text{H}_{32}\text{O}_5$ fand HESSE³⁾ neben Erythrin in *Roccella Montagnei*, sowie in *Pannaria lanuginosa* Ach. Ebenso sind Roccellarsäure und Pikroroccellin wenig bekannte Substanzen. 43. Patellarsäure aus *Urceolaria scruposa* L. $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_{10}$ gibt mit Wasser gekocht Orcin [WEIGELT⁴⁾].

44. Cetrarsäure und Protocetrarsäure, zwei Säuren aus *Cetraria islandica*, stehen nach SIMON⁵⁾ miteinander in nabem Verhältnis, indem Cetrarsäure $\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{O}_9$ den Methyläther der Protocetrarsäure $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_9$ darstellt. HESSES Vermutung⁶⁾, daß Protocetrarsäure eine Verbindung von Cetrarsäure und Fumarsäure sei, hat sich nicht bestätigt. Cetrarsäure, die nach ZOPF⁷⁾ auch in einigen Cladonien vorkommt, wurde schon 1836 durch HERBERGER⁸⁾ beschrieben. Ihre Konstitution ist noch nicht aufgeklärt; ihre Eigenschaften hat besonders SIMON ausführlich bearbeitet. 45. Lichesterinsäure $\text{C}_{19}\text{H}_{32}\text{O}_4$, welche in *Cetraria islandica* die vorgenannte Säure begleitet [KNOP und SCHNEIDERMAN⁹⁾] wurde von HILGER und BUCHER¹⁰⁾ und HESSE¹¹⁾ studiert und besonders durch die Arbeiten von SINNHOLD¹²⁾ und BÖHME¹³⁾ näher aufgeklärt. Sie ist wahrscheinlich eine Lactonsäure der Form



Kochen mit KOH führt sie in eine Oxsäure $\text{C}_{14}\text{H}_{27} \cdot \text{CHOH}(\text{CH}_2)_2 \cdot \text{COOH}$ über (Lichesterylsäure). Nach BOLLEY¹⁴⁾ enthält auch *Amanita muscaria* dieselbe Säure. Die Stictinsäure von SCHNEIDERMAN und KNOP¹⁵⁾, aus *Stictia pulmonacea* Ach. ist nach HESSE¹⁶⁾ identisch mit Protocetrarsäure. 46. Pikrolicheninsäure $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_6$ [ALMS¹⁷⁾] aus *Pertusaria* oder *Vario-laria amara* ist wenig bekannt, ebenso das Variolarin aus *V. deal-*

1) MENSCHUTKIN, Zeitschr. Chem., Bd. VIII, p. 112; LAMPARTER, Lieb. Ann., Bd. CXXXIV, p. 243. — 2) Vgl. HESSE, Lieb. Ann., Bd. CXVII, p. 332. — 3) HESSE, Journ. prakt. Chem., Bd. LVII, p. 232; Bd. LXIII, p. 522 (1901). — 4) WEIGELT, Journ. prakt. Chem., Bd. CVI, p. 193 (1869). — 5) O. SIMON, Arch. Pharm., Bd. CCXL, p. 521 (1902). — 6) HESSE, Journ. prakt. Chem., 1900, p. 321. — 7) ZOPF, Lieb. Ann., Bd. CCC, p. 322 (1898). — 8) HERBERGER, Lieb. Ann., Bd. XXI, p. 137 (1837); PFAFF, Schweigg. Journ., Bd. XLVII, p. 476 (1826); WEPPE, Berzelius' Jahresber., Bd. XIX, p. 551 (1840); G. SCHNEIDERMAN u. KNOP, Journ. prakt. Chem., Bd. XXXVI, p. 107 (1845); Lieb. Ann., Bd. LV, p. 144 (1845); Journ. prakt. Chem., Bd. XXXIX, p. 363 (1846). — 9) SCHNEIDERMAN u. KNOP, Lieb. Ann., Bd. LIV, p. 149, 159. — 10) A. HILGER u. BUCHER, Ber. chem. Ges., Bd. XXIII, p. 461 (1890). — 11) HESSE, l. c., 1898; ZOPF, Lieb. Ann., Bd. CCCVI, p. 282 (1899). — 12) H. SINNHOLD, Arch. Pharm., Bd. CCXXXVI, p. 504 (1898). — 13) R. BÖHME, ibid., Bd. CCXLI, p. 1 (1903). — 14) BOLLEY, Lieb. Ann., Bd. LXXXVI, p. 50. — 15) SCHNEIDERMAN u. KNOP, l. c., 1846. — 16) HESSE, Journ. prakt. Chem., Bd. LVII, p. 409 (1898). — 17) ALMS, Lieb. Ann., Bd. I, p. 61 (1832); VOGEL u. WUTH, Neues Jahrb. Pharm., Bd. VIII, p. 201; ZOPF, Lieb. Ann., Bd. CCCXIII, p. 317 (1900); Bd. CCCXXI, p. 37 (1902).

bata DC. [ROBIQUET¹⁾]. 47. Ikmadophilasäure, ein krystallinischer roter Farbstoff der Apothecien von *Icm. aeruginosa* Scop. [BACHMANN²⁾] ist nicht näher studiert. 48. Coccellsäure $C_{20}H_{22}O_7$ in den scharlachroten Apothecien von *Cladonia coccifera*, *Floerkeana* und *amaurocraea* [HESSE, ZOPF³⁾] ist homolog mit Orsellsäure.

49. Physcion von HESSE⁴⁾ oder Chrysophysein von ROBERT und LILIENTHAL⁵⁾ ist der färbende Bestandteil der *Xanthoria parietina*, einiger *Gasparrinia* (Squamaria) Arten und einiger anderer Flechten. Es handelt sich zweifellos um ein Anthrachinonderivat: mit Zinkstaub destilliert gibt es Anthracen. HESSE erklärte das Physcion für ein Dimethyltrioxyanthrachinon, ROBERT für ein Dimethyldioxyanthrachinon; HESSE gibt als Formel $C_{15}H_9O_4 \cdot OCH_3$ an. Alkalien lösen den Farbstoff mit dunkelroter Farbe, H_2SO_4 erzeugt tiefrote Färbung. Chrysophansäure und Emodin sind mit Sicherheit bei Flechten bisher nicht nachgewiesen. Das Stictaurin aus *Sticta aurea* ist nach ZOPF⁶⁾ ein Pulvinsäurederivat und gibt beim Kochen Calycin und Äthylpulvinsäure; übrigens eine zweifelhafte Substanz. 50. Placodinsäure in *Psoroma fulgens* [ZOPF⁷⁾] ist vielleicht mit dem Physcion verwandt, ebenso das Fragilin aus *Sphaerophorus fragilis* [ZOPF⁸⁾]. 51. Solorinsäure $C_{15}H_{14}O_5$ in *Solorina crocea*; löst sich in Alkalien mit violetter Farbe [ZOPF⁹⁾].

Die Zahl der Flechtensäuren wächst noch immer mehr heran, doch erweisen sich viele im Laufe der Zeit als zweifelhaft. Ich begnüge mich, den bereits angeführten, zum Teil besser bekannten Substanzen die übrigen von ZOPF und HESSE angegebenen Flechtensäuren in alphabetischer Folge mit Angabe der Stammpflanzen nur namentlich anzureihen. Acolsäure neben Rhizokarpsäure in *Acolium tigillare* (Ach.): HESSE¹¹⁾. Alectorsäure $C_{28}H_{24}O_{15}$ in *Alectoria jubata*: HESSE¹⁰⁾. Alectorinsäure $C_{27}H_{24}O_{13}$ aus *Usnea barbata* var. *dasygoga* (Ach.): HESSE¹²⁾. Areolatin $C_{12}H_{10}O_7$ aus *Pertusaria rupestris* (D. C.), ein indifferenten Stoff: HESSE¹²⁾. Blastenin aus *Blastenia arenaria* Mass. [*Calloposma erythrocarpum* (Pers.)] in Alkalien mit roter Farbe löslich: HESSE¹³⁾. Bryopogonsäure und die isomere Isobryopogonsäure $C_{28}H_{22}O_{14}$ in Alectorienarten: HESSE¹⁴⁾. Catolechinsäure aus *Diploicia canescens* (Dicks): ZOPF¹⁵⁾. Cetratasäure $C_{29}H_{24}O_4$ in *Parmelia cetrata*: HESSE¹²⁾. Chrysocetrarsäure $C_{19}H_{14}O_6$ in *Calycium flavum*: HESSE¹¹⁾. Coccinsäure $C_{21}H_{16}O_{10} + H_2O$ in *Haematomma coccineum* var. *abortivum* (Hepp): HESSE¹⁶⁾. Consperasäure aus *Parmelia conspersa* (Ehrh.): HESSE¹²⁾. Confluentin $C_{37}H_{50}O_{16}$ aus *Lecidea confluens* Fr.: ZOPF¹⁷⁾. Cuspidatsäure $C_{16}H_{20}O_{16} + H_2O$? aus *Ramalina*

1) ROBIQUET, Ann. chim. phys. (2), Tome XLII, p. 236. — 2) BACHMANN, Zeitschr. wiss. Mikrosk., Bd. III, p. 218 (1886). — 3) HESSE, Lieb. Ann., Bd. CCLXXXIV, p. 157 (1894); Journ. prakt. Chem., Bd. LVIII, p. 465; Bd. LXII, p. 430 (1900); ZOPF, Lieb. Ann., Bd. CCC, p. 322 (1898). — 4) HESSE, Lieb. Ann., Bd. CCLXXXIV, p. 157, 191 (1894); Journ. prakt. Chem., Bd. LVII, p. 409 (1898); Ber. chem. Ges., Bd. XXX, p. 357 (1897). — 5) R. ROBERT, Zeitschr. österr. Apoth.-Ver., 1894, No. 2; LILIENTHAL, Dissert. Dorpat, 1894. Ältere Lit.: HERBERGER, Berzelius' Jahresber., Bd. XV, p. 32 (1836); THOMSON, Journ. prakt. Chem., Bd. XXXIII, p. 210 (1844). — 6) ZOPF, Beiträge, Bd. I (1892); Lieb. Ann., Bd. CCCVI, p. 282 (1899); HESSE, Journ. prakt. Chem., 1900, p. 321. — 7) ZOPF, l. c., 1892. — 8) ZOPF, Lieb. Ann., Bd. CCC, p. 322 (1898). — 9) W. ZOPF, Lieb. Ann. CCLXXXIV, p. 107 (1895). — 10) HESSE, Journ. prakt. Chem., Bd. LXII, p. 430 (1900). — 11) S. Ann. 6, p. 509. — 12) HESSE, Journ. prakt. Chem., Bd. LXVIII, p. 1 (1903). — 13) HESSE, Journ. prakt. Chem., Bd. LVIII, p. 465 (1898). — 14) HESSE, Journ. prakt. Chem., Bd. LXIII, p. 522 (1901). — 15) W. ZOPF, Lieb. Ann., Bd. CCCXXXVI, p. 46 (1904). — 16) HESSE, Journ. prakt. Chem., Bd. LXV, p. 527 (1902). — 17) ZOPF, Lieb. Ann., Bd. CCCVI, p. 282 (1899); Bd. CCCXI, p. 37 (1902).

cuspidata Nyl.: HESSE¹⁾. Diffusin aus *Platysma diffusum* (Web.); gibt Orcin: ZOPF²⁾. Diploicin aus *Diploicia canescens* (Dicks): ZOPF³⁾. Everniol aus *Evernia furfuracea* (L.): ZOPF⁴⁾ ist vielleicht identisch mit der Evernursäure $C_{22}H_{21}O_4$ aus derselben Pflanze [HESSE⁵⁾]. Furevernursäure $C_{21}H_{20}O_5$ aus *Ev. furfuracea*: HESSE⁶⁾. Glomelliferin aus *Parmelia glomellifera* Nyl., gibt beim Kochen Orcin: ZOPF⁷⁾. Glomellsäure aus derselben Flechte: ZOPF⁸⁾. Imbricansäure aus *Parmelia locarnensis* Zopf: ZOPF⁹⁾. Lecidsäure $C_{24}H_{30}O_6$ aus *Lecidea cinerovatra* Ach., gemeinsam mit Lecidol, einer phenolartigen Substanz [HESSE¹⁰⁾]. Leiphaemin in *Haenatomma coccineum* var. *leiphaeum* (Ach.): ZOPF³⁾. Lepranthin $C_{25}H_{10}O_{10}$ und Lepranthasäure $C_{20}H_{32}O_3$ in *Leprantha impolita* Körb.: ZOPF¹¹⁾. Leprarsäure aus *Pulveraria chlorina* Ach. (*Lepora chlorina* Stenh.: HESSE¹⁰⁾). Leprarin $C_{19}H_{18}O_9$ aus *Lepraria latebrarum*: ZOPF¹²⁾; HESSE⁶⁾. Latebrid und Pulverin in derselben Flechte: HESSE¹⁰⁾. Ocellatsäure aus *Pertusaria corallina* Arn.: HESSE⁵⁾. Olivacein $C_{17}H_{22}O_6 + H_2O$ und Olivaceasäure $C_{15}H_{18}O_3 \cdot OCH_3 \cdot COOH$ in *Parmelia olivacea*: HESSE⁶⁾. Olivetorsäure nach ZOPF¹³⁾ $C_{27}H_{36}O_8$, nach HESSE⁶⁾ $C_{21}H_{26}O_7$; gefunden in *Parmelia olivetorum* Nyl. und *Evernia furfuracea* (L.) Orbiculatsäure aus *Pertusaria communis* (DC.) β variolosa Wallr. 1. orbiculata Ach. $C_{22}H_{36}O_7$: HESSE⁶⁾. Orygmaeasäure, ein angebliches Anthracenderivat: in *Sticta orygmata*: ZOPF⁹⁾. Pannarsäure $C_9H_8O_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$, mit Oxyroccellsäure in *Pannaria lanuginosa* Ach.: HESSE⁵⁾. Pannarol $C_8H_8O_2$ in derselben Flechte: HESSE⁶⁾. Parmelin $C_{16}H_{16}O_7$ in *Parmelia perlata* von amerikanischen Chinarinden: HESSE¹⁴⁾. Perlalin $C_{19}H_{14}O_5 \cdot (OCH_3)_2$ in *Parmelia perlata*: HESSE¹⁵⁾. Pertusarsäure $C_{23}H_{36}O_6$ oder $C_{24}H_{38}O_6$ in *Pertusaria communis* (DC.): HESSE¹⁰⁾. Pertusarin $C_{30}H_{50}O_2$ in derselben Flechte von HESSE gefunden, außerdem das Pertusaren $C_{60}H_{90}$ und das dem Pertusarin ähnliche Pertusaridin. Physol $C_{20}H_{24}O_5$, alkoholartiger Stoff aus *Parmelia physodes*: HESSE¹⁰⁾. Physodsäure $C_{20}H_{22}O_6$ in derselben Flechte: HESSE¹⁰⁾. Placodiolin aus *Placodium chrysolenum* (Sm.): ZOPF⁴⁾. Pleopsidsäure neben Rhizokarpsäure in *Acarospora chlorophana*: ZOPF¹⁶⁾. Porin $C_{48}H_{70}O_{10}$ in *Pertusaria glomerata* (Ach.): HESSE⁶⁾. Protolichesterinsäure $C_{18}H_{32}O_5$ in *Cetraria cucullata* Bell. (*Platysma cucull.* Nyl.); gibt beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid Lichesterinsäure: ZOPF¹⁷⁾; HESSE⁶⁾. Pulverarsäure neben Cocellsäure in *Pulveraria farinosa* Ach.: HESSE¹⁰⁾. Ramalinsäure $C_{30}H_{26}O_{15}$ in *Ramalina farinacea* (L.): HESSE⁶⁾. Salazinsäure $C_{20}H_{24}O_{16}$, eine von ZOPF¹⁸⁾ zuerst in *Stereocaulon salazinum* aufgefunden Substanz, welche jedoch bereits in einer Anzahl Flechten aus den Gattungen *Parmelia*, *Lecidea*, *Alectoria* gleichfalls aufgefunden ist. Saxatsäure $C_{25}H_{40}O_8$ in *Parmelia saxatilis* var. *retiruga* Th. Fr.: HESSE⁶⁾. Sphaerophorin und Sphaerophorsäure aus *Sphaerophorus fragilis* und *coralloides* erhalten von ZOPF¹⁹⁾. [Squa-

1) S. Ann. 10, p. 510. — 2) S. Ann. 17, p. 510. — 3) S. Ann. 15, p. 510. — 4) ZOPF, Lieb. Ann., Bd. CCXCVII, p. 271 (1897). — 5) S. Ann. 14, p. 510. — 6) S. Ann. 12, p. 510. — 7) ZOPF, Lieb. Ann., Bd. CCCVI, p. 282 (1899). — 8) ZOPF, Lieb. Ann., Bd. CCCXI, p. 37 (1902). — 9) ZOPF, Lieb. Ann., Bd. CCCXVII, p. 110 (1901). — 10) S. Ann. 13, p. 510. — 11) S. Ann. 15, p. 510. — 12) ZOPF, Lieb. Ann., Bd. CCXCV, p. 257 (1897); Bd. CCCXIII, p. 317 (1900). — 13) ZOPF, Lieb. Ann., Bd. CCCXIII, p. 317 (1900). — 14) S. Ann. 3, p. 510. — 15) S. Ann. 16, p. 509. — 16) ZOPF, Lieb. Ann., Bd. CCLXXXIV, p. 107. — 17) ZOPF, Lieb. Ann., Bd. CCCXIV, p. 39 (1902). — 18) ZOPF, Lieb. Ann., Bd. CCXCV, p. 222 (1896); Bd. CCXCVII, p. 271 (1897); Bd. CCC, p. 322 (1898); Bd. CCCVI, p. 282 (1899); Bd. CCCXVII, p. 110 (1901); HESSE, Journ. prakt. Chem., Bd. LXIII, p. 522 (1901). — 19) S. Ann. 8, p. 510.

marssäure aus *Placodium gypsaceum* (Sm.) ist mit Psoromsäure identisch ZOPF¹⁾. Squamatsäure $C_{19}H_{20}O_9$ aus *Cladonia squamosa* (Hoffm.): HESSE²⁾. Talebrarsäure aus *Lepraria latebrarum* Ach.: HESSE³⁾. Thiophaninsäure aus *Pertusaria Wulfenii*: ZOPF⁴⁾. Umbilicarsäure $C_{25}H_{22}O_{10}$ in *Gyrophora polyphylla* (L.), gibt mit Baryt gekocht Orcinsäure und Umbilicarinsäure $C_{17}H_{16}O_7$: HESSE⁵⁾. Uncinatsäure $C_{23}H_{28}O_9$: HESSE²⁾. Variolarsäure aus *Pertusaria lactea*: ZOPF⁶⁾.

Auch sind zu vergleichen die kristallographisch-optischen Angaben über Flechtensäuren von KAPPEN⁷⁾.

Gallertflechten enthalten nach ZOPF⁸⁾ überhaupt keine Flechtensäuren.

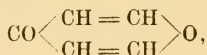
Einundfünfzigstes Kapitel: Gelbe und rote Phanerogamenfarbstoffe aus der Flavon- und Anthracengruppe.

§ 1.

Pflanzliche Stoffwechselprodukte aus den Gruppen der Flavon- und Xanthonderivate.

Die Flavon- und Xanthonderivate, welche weit verbreitet im pflanzlichen Stoffwechsel entstehen, repräsentieren eine sehr gut abgegrenzte Gruppe von Substanzen. Sie haben den Charakter von Farbstoffen⁹⁾, sind meist gelb gefärbt; im Pflanzenkörper kommen sie sehr häufig meist als Glukoside oder Rhamnoside vor, die im Zellsafte gelöst sich in dem parenchymatischen Geweben der Rinden, Blätter, Früchte, auch im Holze vorfinden; im älteren Holze, dessen Elemente sämtlich abgestorben sind, imbibieren diese Substanzen die Zellwände und sind leicht extrahierbar.

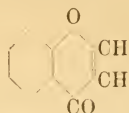
Die meisten hierhergehörenden Stoffe haben in ihrer empirischen Formel 15 C-Atome: in der Kalischmelze pflegen sie, wie schon in den älteren Untersuchungen von HLASIWETZ festgestellt wurde, Protocatechusäure und Phloroglucin zu liefern. Um die Aufklärung der Konstitution dieser interessanten Stoffe hat sich KOSTANECKI in zahlreichen Arbeiten die größten Verdienste erworben; auch PERKIN verdanken wir wichtige Aufklärungen auf diesem Gebiete. Die Stammgruppe der Xanthonderivate ist der O-haltige Ring des γ -Pyron



welches wir als Anhydrid eines Diolefino-Dioxyketon auffassen können. Der Pyronring wird im Pflanzenorganismus gar nicht selten formiert; auch die Chelidonsäure und Mekonsäure sind als Pyronderivate aufzu-

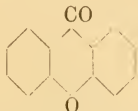
1) ZOPF, Lieb. Ann., Bd. CCXCVII, p. 271 (1897); Bd. CCCXVII, p. 110 (1901). — 2) S. Ann. 10, p. 510. — 3) S. Ann. 12, p. 510. — 4) S. Ann. 15, p. 510. — 5) S. Ann. 14, p. 510. — 6) S. Ann. 8, p. 511. — 7) H. KAPPEN, Zeitschr. f. Kristallograph., Bd. XXXVII, p. 151 (1903). — 8) ZOPF, Lieb. Ann., Bd. CCCXVII, p. 110 (1901). Weitere Flechtenstoffe bei O. HESSE, Journ. prakt. Chem., Bd. LXX, p. 449 (1904); ZOPF, Lieb. Ann., Bd. CCCXXXVIII, p. 35 (1904). — 9) Spektralanalytisches Verhalten. G. OTTENBERG, Dissert., Bern 1904.

fassen (vergl. p. 440). Die Xanthon- und Flavonstoffe können alle vom Pheno- γ -Pyron

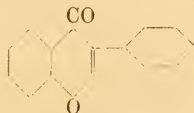


abgeleitet werden, welches BLOCH und KOSTANECKI¹⁾ als Chromon bezeichnet haben.

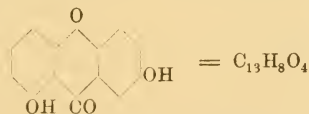
Das Dibenzopyron:



wird als Xanthon benannt. Steht hingegen der Chromonring mit dem zweiten Benzolring nur an einer Stelle in Verbindung, so erhalten wir den Ring des Flavons oder α -Phenyl-Benzo- γ -Pyron



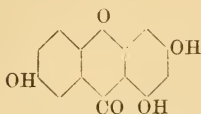
Die Xanthonderivate treten in ihrer physiologischen Bedeutung weit hinter die Flavongruppe zurück. Am besten gekannt ist von ihnen die Euxanthinsäure, welche im Kubharne nach Verfütterung von Mango-
blättern auftritt (Puree, Indischgelb des Handels), und eine Glykuronsäureverbindung des Euxanthons oder 2,8-Dioxyxanthons



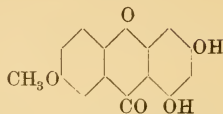
darstellt²⁾. Welcher in den Mangiferablättern enthaltene Stoff zur Bildung des Euxanthons im Tierkörper Anlaß gibt, ist völlig unbekannt. Von pflanzlichen Stoffwechselprodukten ist das Gentisin, welches schon HENRY und CAVENTOU³⁾ im Rhizom von *Gentiana lutea* auffanden, und mit dem sich später besonders HLASIWETZ und HABERMANN⁴⁾ befaßten, sicher als Xanthonderivat erkannt. Es gibt in der Kalischmelze Phloroglucin, Dioxybenzoesäure oder Gentisinsäure und Essigsäure. KENNEDY und LLOYD⁵⁾ fanden das Gentisin auch in der Wurzel von *Frasera Walteri* auf. Gentisin ist aufzufassen als Methyläther des Gentiseins; $C_{13}H_{17}O_4 \cdot OCH_3$. Das Gentisein ist aber, wie die gelungene Synthese

1) M. BLOCH u. KOSTANECKI, Ber. chem. Ges., Bd. XXXIII (I), p. 471 (1900). — 2) Über Puree; STENHOUSE, Lieb. Ann., Bd. LI, p. 423 (1844); ERDMANN, Journ. prakt. Chem., Bd. XXXIII, p. 190 (1844); C. GRAEBE, Lieb. Ann., Bd. CCLIV, p. 265 (1889). — 3) HENRY u. CAVENTOU, Journ. Pharm. (2), Tome VII, p. 173. — 4) H. HLASIWETZ u. HABERMANN, Lieb. Ann., Bd. CLXXV, p. 62; Bd. CLXXX, p. 343 (1876); Ber. chem. Ges., Bd. VII, p. 652 (1874). — 5) G. W. KENNEDY, Arch. Pharm., Bd. CCVIII, p. 352 (1876); J. U. LLOYD, Amer. Journ. Pharm., Vol. LII, p. 71 (1880).

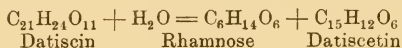
von KOSTANECKI und TAMBOR¹⁾ gezeigt hat, identisch mit dem 1-, 3-, 7-Trioxyxanthon:



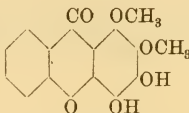
Gentisin ist vielleicht:



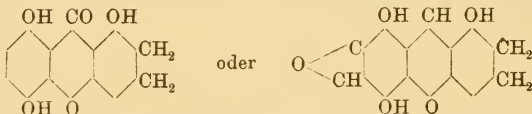
Hierher gehört weiter das von BRACONNOT²⁾ zuerst in der Wurzel von *Datisca cannabina* beobachtete Datiscin, welches ein Rhamnosid des kristallisierbaren Datiscetin³⁾ ist [SCHUNCK und MARCHLEWSKI³⁾].



Die wahrscheinliche Struktur des Datiscetin³⁾ ist:

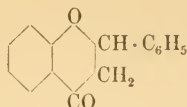


Weniger sicher ist die Ableitung des durch TSCHIRCH und POLACCO⁴⁾ aus den Früchten von *Rhamnus cathartica* dargestellten Rhamnocitrin $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_5$ vom Xanthon. Da die gelbe Lösung des Rhamnocitrin in Alkalien eine grüne Fluoreszenz zeigt, ebenso die Lösung in konzentrierter H_2SO_4 , so wird im Anschlusse an die Theorie von R. MEYER⁵⁾ angenommen, daß die „fluorophore Gruppe“ in einem zwischen zwei Benzolringen eingelagerten O-haltigen Ring, oder Anthracenring zu suchen sei:

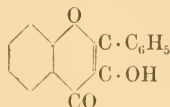


Die hypothetische Muttersubstanz der Flavonderivate, das Flavon selbst, ist durch die schönen Synthesen von KOSTANECKI, FEUERSTEIN und TAMBOR⁶⁾ aus seinen Spaltungsprodukten: Benzoësäure und o-Acetophenon wirklich dargestellt worden. Das synthetische o-Äthoxy-Benzoylacetophenon geht mit starker Jodwasserstoffsäure gekocht in Flavon über. Die Flavone lassen sich, wie aus KOSTANECKIS Arbeiten hervorgeht, ganz allgemein aus o-Alkylacetophenonen und aromatischen Säureestern aufbauen. Die Chromone erhält man allgemein aus o-Oxyacetophenonen und Oxalsäureestern. Die dem Flavon entsprechende gesättigte Verbindung

1) KOSTANECKI u. TAMBOR. Monatshefte Chem., Bd. XVI, p. 919 (1895); Chem. Centr., 1891, Bd. II, p. 309. — 2) BRACONNOT, Ann. chim. phys. (2), Tome III, p. 277 (1816). Ferner STENHOUSE, Lieb. Ann., Bd. XCVIII, p. 166 (1856). — 3) SCHUNCK u. MARCHLEWSKI, Lieb. Ann., Bd. CCLXXVII, p. 261 (1893); Bd. CCLXXVIII, p. 346 (1894). — 4) TSCHIRCH u. R. POLACCO, Arch. Pharm., Bd. CCXXXVIII, p. 460 (1900). — 5) R. MEYER, Zeitschr. physikal. Chem., Bd. XXIV, p. 468. — 6) W. FEUERSTEIN u. KOSTANECKI, Ber. chem. Ges., Bd. XXXI, p. 1757 (1898); St. v. KOSTANECKI u. TAMBOR, Ber. chem. Ges., Bd. XXXIII, p. 330 (1900).



wurde von KOSTANECKI als Flavanon benannt. Vom synthetischen Flavanon aus wurde ein Oxyderivat des Flavon:



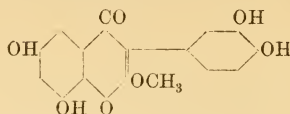
das Flavonol erhalten, von welchem eine Reihe gelber Pflanzenfarbstoffe abstammen¹⁾. Die Flavonfarbstoffe geben mit verschiedenen Mineralsäuren kristallisierende Säureadditionsprodukte, welche durch Wasser zerlegbar sind [PERKIN und PLATE²⁾].

Die natürlichen Flavonfarbstoffe sind fast sämtlich Oxyflavone, und zwar besonders häufig Tetraoxyflavone. Sie geben einen zinnoberroten Niederschlag mit Phloroglucin und Tolidin oder Anilinnitrat und salpetriger Säure³⁾. Alle haben phenolartigen Charakter und reduzieren ammoniakalische Silberlösung.

Rhamnetin kommt an Rhamnose oder Isodulcit gebunden in den Früchten und in der Rinde einer Anzahl von Rhamnusarten vor. Das Methylpentosid selbst wird als Xanthorrhamin bezeichnet; es ist das „Rhamnin“ der älteren Autoren⁴⁾. Die Abspaltung von Zucker stellte GELLATLY⁵⁾ fest, BEREND⁶⁾ identifizierte die Rhamnose unter den Spaltungsprodukten. CH. u. G. TANRET⁷⁾ konstatierten, daß aber außer Rhamnose auch noch d-Galaktose abgespalten wird, und zwar gibt ein Äqu. Xanthorhamnin 2 Äquivalente Rhamnose und 1 Äqu. Galaktose. Das an Rhamnetin gebundene Disaccharid (Rhamninose) ist C₁₈H₃₂O₁₁. In Rhamnus ist, wie TANRET fand, ein auf Xanthorhamnin wirksames Enzym: Rhamninase vorhanden. Wahrscheinlich enthält die Rhamnusrinde zwei isomere Xanthorhamnine. M. WARD und DUNLOP⁸⁾ hatten schon früher ein Xanthorhamnin spaltendes Enzym (Rhamnase) aus den Rhamnusfrüchten angegeben. Mit der Lokalisation des Xanthorhamnins in den Rindenzellen beschäftigte sich CABANNES⁹⁾. In den Kreuzbeeren fehlt das Xanthorhamnin nach TSCHIRCH¹⁰⁾; das „Cascarin“ aus der nordamerikanischen Sagradarinde (Rh. Purshiana) [LEPRINCE¹¹⁾] ist nach PHIPSON¹²⁾ mit Xanthorhamnin identisch. Rhamnetin hat die Zusammen-

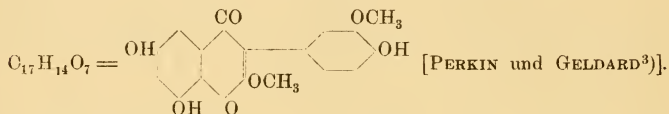
1) Vgl. KOSTANECKI u. W. SZABRANSKI, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVII, p. 2819 (1904). — 2) A. G. PERKIN u. L. PLATE, Chem. News, Vol. LXXI, p. 315 (1895). — 3) Vgl. hierzu WESELSKY, Ber. chem. Ges., Bd. IX, p. 216 (1876). — 4) FLEURY, Journ. pharm., Vol. XXVII, p. 666 (1841); KANE, Ann. chim. phys. (3), Tome VIII, p. 380 (1843); BUCHNER, Lieb. Ann., Bd. LXXXVII, p. 218 (1853). — 5) GELLATLY, Chem. Centr., 1858, p. 477. — 6) L. BEREND, Ber. chem. Ges., Bd. XI, p. 1353 (1878). — 7) CH. u. G. TANRET, Compt. rend., Tome CXXXIX, p. 725 (1899); Bull. soc. chim. (3), Tome XXI, p. 1073 (1899); E. VOTOČEK u. V. FRIČ, Chem. Centr., 1900, Bd. II, p. 1180. — 8) MARSH. WARD u. J. DUNLOP, Ann. of Bot., Vol. I, p. 1 (1888). — 9) E. CABANNES, Répert. pharm., Tome LII, No. 3 (1896). — 10) TSCHIRCH, Arch. Pharm., Bd. CCXXXVIII, p. 460 (1900). — 11) LEPRINCE, Compt. rend., Tome CXV, p. 286 (1892). — 12) T. L. PHIPSON, Compt. rend., Tome CXV, p. 474 (1892).

setzung $C_{16}H_{12}O_7$ und ist als Methylquercetin aufzufassen [HERZIG¹⁾]. Es hat wahrscheinlich die Konstitution:



Über rhamnetinartige Stoffe in den Sennesblättern haben TSCHIRCH und HIEPE²⁾ berichtet.

Rhamnazin in Form eines noch nicht dargestellten Glykosides in den Früchten von *Rhamn. infectoria*, *tinctoria*, *oleoides* und anderen vorhanden (auch ein Enzym, welches auf Rhamnazinglykosid einwirkt, ist in den Früchten zugegen) ist ein Quercetindimethylester



Mit alkoholischem Kali behandelt, liefert es seiner Konstitution entsprechend Vanillin und Vanillinsäure.

Rhamnolutin, von TSCHIRCH und POLACCO⁴⁾ aus den Beeren von *Rhamn. cathartica* angegeben, entspricht der Formel $C_{15}H_{10}O_6$, ist isomer mit Luteolin und Fisetin: es ist wohl ein Tetraoxyflavon, doch konnte die Stellung der OH-Gruppen noch nicht bestimmt werden.

Das Lokain aus der Rinde der chinesischen *Rhamn. utilis* und *chlorophora*, welches das färbende Prinzip des Handelsfarbstoffes „Lokao“ (Grün) ist, ist seiner chemischen Natur nach noch unbekannt. Nach KAYSER⁵⁾ ist es ein Glykosid von Säurecharakter (Lokaonsäure) $C_{42}H_{18}O_{27}$, welches bei der Hydrolyse Traubenzucker („Lokaose“) und Lokansäure $C_{36}H_{30}O_{21}$ gibt.

Quercetin kommt an Zuckerarten gebunden, aber auch als freie Substanz außerordentlich verbreitet im Pflanzenreiche vor, und kann zu den allergewöhnlichsten Befunden bei Pflanzenanalysen gerechnet werden. Die ältesten Befunde beziehen sich auf das Quercetinglykosid der Rinde von *Quercus tinctoria* Miqu. [CHEVREUL, ROCHLEDER⁶⁾], das Quercitrin, dessen Spaltung in Zucker und Quercetin RIGAUD⁷⁾ auffand. Wahrscheinlich ist auch das Aesculusquercitrin mit dem Eichenquercitrin identisch⁸⁾; auch das „Caryin“ aus der Rinde von *Carya tomentosa* ist nur Quercitrin [SMITH⁹⁾]. Quercitrin enthalten auch die Vitisblätter [NEUBAUER¹⁰⁾]. Der Zucker des Quercitrin ist Rhamnose. Das Quercetin scheint nicht nur Rhamnose, sondern auch Glykoside und Mischglykoside zu bilden. Nach MANDELIN¹¹⁾

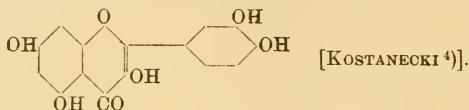
1) J. HERZIG, Monatshefte Chem., Bd. VI, p. 889 (1885); Bd. IX, p. 548 (1888); Bd. X, p. 561 (1889). — 2) TSCHIRCH u. HIEPE, Arch. Pharm., Bd. CCXXXVIII, p. 429 (1900). — 3) A. G. PERKIN u. J. GELDARD, Journ. chem. soc., 1895, Vol. I, p. 496; PERKIN u. MARTIN, Proc. chem. soc., 1896–97, p. 139. — 4) TSCHIRCH u. POLACCO, Arch. Pharm., Bd. CCXXXVIII, p. 466 (1900). — 5) KAYSER, Ber. chem. Ges., Bd. XVIII, p. 3417 (1885). — 6) ROCHLEDER, Sitz.-Ber. Wien. Akad., Bd. XXXIII, p. 565; Bd. LV, p. 46; BOLLEY, Lieb. Ann., Bd. XXXVII, p. 101 (1841). — 7) L. RIGAUD, Lieb. Ann., Bd. XC, p. 283 (1854). — 8) Vgl. R. WACHS, Dissert. Dorpat, 1893; Chem. Centr., 1894, Bd. I, p. 50. — 9) F. R. SMITH, Amer. journ. pharm., Vol. LI, p. 118 (1879). — 10) C. NEUBAUER, Versuchst., Bd. XVI, p. 427 (1873). — 11) K. MANDELIN, Ber. chem. Ges., Bd. XVI, p. 1685 (1883).

ergibt das Violaquercitrin aus *Viola tricolor arvensis* bei der Spaltung gärungsfähigen Zucker. PERKIN¹⁾ hält das Violaquercetin für ein Quercetin-Glykorhamnosid; es soll identisch sein mit dem Oxyceitrin aus Colpoon (*Osyris*) compressum: $C_{27}H_{30}O_{17}$. Das Myrticolorin $C_{27}H_{30}O_{16}$ aus den Blättern von *Eucalyptus macrorhyncha* soll nach SMITH²⁾ ein Quercetin-Galaktoseester sein. Zu den Quercetinglykosiden zählt auch das Rutin [Rutinsäure der älteren Autoren: [ROCHLEDER und HLASIWETZ, WEISS³⁾] in den Blättern von *Ruta graveolens*, womit nach SCHMIDT⁴⁾ der Stoff aus den Capparisblütenknospen völlig identisch ist. SCHUNCK⁵⁾ identifiziert auch den Farbstoff der Knospen von *Sophora japonica* (chinesische Gelbbeeren): FOERSTERS⁶⁾ „Sophorn“ mit Rutin; auch *Pagopyrum esculentum* führt Rutin. WISCHO⁷⁾ nahm an, daß das Quercetin aus Rutin nicht mit dem Eichenquercetin identisch sei, sondern nur isomer; doch handelt es sich nach E. SCHMIDT und WALJASCHKO⁸⁾ um dasselbe Glykosid in *Capparis*, *Sophora* und *Ruta*. Das Sophorarin liefert nach SCHUNCK 3 Äqu. Rhamnose neben 1 Äqu. Quercetin, während Quercitrin 2 Äqu. Rhamnose auf 1 Äqu. Quercetin ergibt. Quercitrin-ähnliche Glykoside scheinen sodann bei Ericaceen und Pirolaceen verbreitet zu sein; beschrieben wurde ein „Aseboquercitrin“ aus den Blättern von *Andromeda japonica* Thunb. [EIJKMAN⁹⁾] ein ähnlicher Stoff aus den Blättern von *Arctostaphylos Uva ursi* [PERKIN¹⁰⁾], das „Chimaphilin“ aus nordamerikanischen *Chimaphila*-arten [PEACOCK¹¹⁾]. In *Calluna vulgaris* fand PERKIN und NEWBURY¹²⁾ Quercetin. Das Globulariacitrin $C_{27}H_{30}O_{16}$ aus den Blättern von *Glob. alypum* ergibt nach R. TIEMANN¹³⁾ bei der Spaltung 1 Äqu. Glukose, 1 Äqu. Rhamnose auf 1 Äqu. Quercetin. Von dem Quercetagetin $C_{15}H_{10}O_8$ aus den Blüten von *Tagetes patula* [LATOUR und MAGNIER DE LA SOURCE; PERKIN¹⁴⁾] ist die Stellung zum Quercetin noch unsicher. Ein Quercetinglykosid scheint vielleicht hier nicht vorzuliegen.

Freies Quercetin kennt man bereits aus sehr zahlreichen Pflanzen: *Rhamnus* (Früchte), *Hippophaë* (Beeren), *Rhus Cotinus* (Rinde), *Malus* (Rinde), *Prunus spinosa* [Blüten: PERKIN¹⁵⁾], *Aesculus* (Blätter und Blüten), *Cornus* (Blüten), *Vitis* (Blätter), *Allium Cepa* [Zwiebel: PERKIN und HUMMEL¹⁶⁾], *Podophyllum*, Schwielen der Früchte von *Rumex obtusifolia*¹⁷⁾, *Polygonum Persicaria* [HORST¹⁸⁾], *Trifolium repens*, *Acacia*- und *Gambirkatechu*, Blüten von *Crataegus*, Blätter von *Myrtus* Cheken [Che-

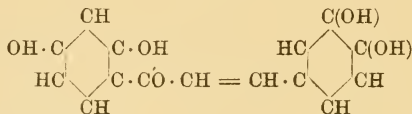
1) PERKIN, Journ. chem. Soc., Vol. LXXI, p. 1131 (1897). — 2) H. G. SMITH, Journ. chem. Soc., Vol. LXXIII, p. 697 (1898). — 3) ROCHLEDER u. HLASIWETZ, Lieb. Ann., Bd. LXXXII, p. 197 (1852); ibd. XCVI, p. 123 (1855); WEISS, Berzelius' Jahresber., Bd. XXIII, p. 513 (1844). — 4) E. SCHMIDT, Apoth.-Ztg., 1901, p. 357. — 5) E. SCHUNCK, Chem. News, Vol. LVII, p. 60 (1888); Vol. LXX, p. 303 (1894); Journ. chem. Soc., Vol. LXVII, p. 30 (1895), I. — 6) P. FOERSTER, Ber. chem. Ges., Bd. XV, p. 214 (1882). — 7) F. WISCHO, Pharm. Post, Bd. XXIX, p. 333 (1896). — 8) E. SCHMIDT u. WALJASCHKO, Apoth.-Ztg., Bd. XVI, p. 357 (1901); SCHMIDT, Arch. Pharm., Bd. CCXIII, p. 210 (1904); N. WALJASCHKO, ibid., p. 225; D. H. BRAUNS, ibid., p. 547, 556, 561 (1904). — 9) EIJKMAN, Rév. trav. chim. Pays-Bas, Tome II, p. 201 (1883). — 10) PERKIN, Proc. chem. Soc., 1897/98, No. 193, p. 104; 1900, Bd. XVI, p. 46. — 11) PEACOCK, Amer. Journ. Pharm., 1892, p. 295. — 12) A. G. PERKIN u. F. G. NEWBURY, Proc. chem. Soc., Vol. XV, p. 179 (1899); PERKIN u. L. H. HORSFALL, ibid., Vol. XVI, p. 182 (1900). — 13) R. TIEMANN, Arch. Pharm., Bd. CCXLI, p. 289 (1903). — 14) LATOUR u. MAGNIER DE LA SOURCE, Bull. soc. chim., Tome XXVIII, p. 337 (1877); PERKIN, Proc. chem. Soc., Vol. XVIII, p. 75 (1902). — 15) PERKIN u. PHIPPS, Proc. chem. Soc., Bd. XIX, p. 284 (1903). — 16) PERKIN u. HUMMEL, Journ. chem. Soc., Vol. LXIX, p. 1295, 1556 (1896). — 17) A. G. PERKIN, Journ. chem. Soc., Vol. LXXI, p. 1194 (1897). — 18) P. HORST, Chem.-Ztg., 1901, p. 1055.

kenitin: WEISS¹⁾], Blätter von *Ailanthus* [PERKIN und WOOD²⁾] und andere mehr. Die Sicherstellung der Quercetinformel als $C_{15}H_{10}O_7$ verdanken wir HERZIG³⁾. Quercetin hat die typischen Eigenschaften der pflanzlichen Oxyflavone: ist ein gelbes, in Wasser unlösliches Kristallpulver, die Lösungen in Alkalien dunkeln an der Luft nach, Eisenchlorid erzeugt grüne Färbung, ammoniakalisches $AgNO_3$ wird schon in der Kälte reduziert; mit alkoholischer KOH gekocht, gibt es Phloroglucin und Protokatechusäure. Die Konstitutionsformel ist:

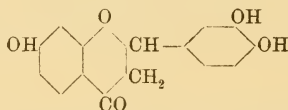


Auch die Synthese von Quercetin ist bereits geglückt⁵⁾.

Quercetin-methyläther fanden PERKIN und WOOD²⁾ in *Tamarix africana* und *gallica*. In den Blüten von *Butea frondosa* finden sich zwei isomere Substanzen, das farblose Butin $C_{15}H_{12}O_5$ und das gelbe Butein [HUMMEL, PERKIN⁶⁾]. Butein entspricht wahrscheinlich der Formel:

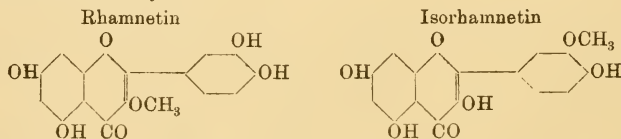


während dem vom Flavanon abzuleitenden Butin das Schema



zukommen dürfte. Der glykosidische Farbstoff der Blüten von *Gossypium herbaceum* liefert nach PERKIN⁷⁾ das quercetinartige OCH_3 -freie Gossypetin $C_{16}H_{12}O_8$ als Spaltungsprodukt. Näheres ist über diese Stoffe nicht bekannt.

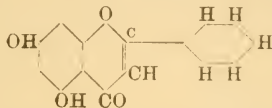
Isorhamnetin neben Quercetin in den Blüten von *Cheiranthus Cheiri* ist nach PERKIN und HUMMEL⁸⁾ ein dem Rhamnetin isomerer Quercetinmonomethylester:



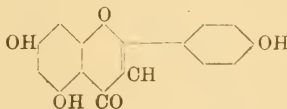
1) WEISS, Arch. Pharm. (3), Bd. XXVI, p. 665. — 2) PERKIN u. WOOD, Proc. chem. Soc., 1897/98, No. 193, p. 104. — 3) HERZIG, Monatshefte Chem., Bd. V, p. 72 (1884), Bd. VI, p. 863; Bd. XII, p. 172; Bd. IX, p. 537, 548; Bd. XIV, p. 39; Bd. XV, p. 683 (1895); Bd. XVI, p. 312; Bd. XVII, p. 421 (1896). — 4) KOSTANECKI, Ber. chem. Ges., Bd. XXVI, p. 2901 (1893). — 5) KOSTANECKI, V. LAMPE u. J. TAMBOR, ibid., Bd. XXXVII, p. 1402 (1904). — 6) HUMMEL u. CAVALLO, Proc. chem. Soc., 1894, p. 11; Chem. News, Vol. LXIX, p. 71 (1894); HUMMEL u. PERKIN, Proc. chem. Soc., Vol. XIX, p. 134 (1903); A. G. PERKIN, ibid., Vol. XX, p. 169 (1904). — 7) PERKIN, Journ. chem. Soc., 1899, p. 825; Proc. chem. Soc., Vol. XV, p. 161 (1899). — 8) PERKIN u. HUMMEL, Chem. News, Vol. LXXIV, p. 278 (1896).

Es kommt nach PERKIN und PILGRIM¹⁾ neben Quercetin auch in den Blüten von Delphinium Zalil vor.

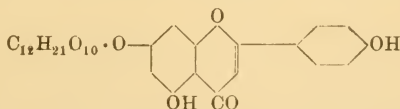
Chrysin, ein in den Knospen verschiedener Populusarten aufgefundenes Flavonderivat [HALLWACHS, PICCARD²⁾], $C_{15}H_{10}O_4$, war der erste durch KOSTANECKI³⁾ in seiner Konstitution aufgeklärte und auch synthetisch erhaltene Flavonabkömmling. Das Tektochrysin, ein Methylderivat des Chrysin, kommt gemeinsam mit Chrysin in Pappelknospen vor und wurde ebenfalls künstlich hergestellt. Die Konstitution des Chrysin ist:



Apigenin, ein in Form des Apiin genannten Glykosides in vielen Umbelliferen enthalten [BRACONNOT, PLANTA und WALLACE, LINDENBORN⁴⁾], ist ein Hydroxyderivat des Chrysin [PERKIN⁵⁾]. Bei der Hydrolyse liefert Apiin 2 Äqu. Zucker; da neueren Untersuchungen von VONGERICHTEN⁶⁾ zufolge dabei Pentose entsteht („Apiose“), wäre die ältere Formel des Apiin $C_{27}H_{32}O_{16}$ abzuändern in $C_{26}H_{28}O_{14}$. Durch die Synthese des Apigenin durch CZAJKOWSKI, KOSTANECKI und TAMBOR⁷⁾ ist der Beweis erbracht, daß diese Substanz wirklich das 1-, 3-, 4'-Tri-oxylflavon ist:



Die Konstitution des Apigeninglykosides selbst würde nach VONGERICHTEN⁸⁾ sein:

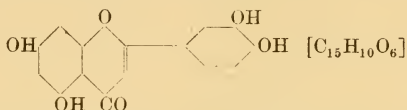


wobei die Formel des Disaccharids den neueren Untersuchungen entsprechend zu ändern wäre. Apiin scheidet sich auch aus relativ verdünnten wässrigen oder alkoholischen Lösungen beim Erkalten als kolloidale gallertartige Masse aus; es ist aber kristallisierbar. VONGERICHTEN⁹⁾ hat auf die interessanten chemischen Beziehungen dieses

1) PERKIN u. PILGRIM, Proc. chem. Soc., 1897/98, No. 190, p. 56. — 2) HALLWACHS, Lieb. Ann., Bd. CI, p. 372 (1857); J. PICCARD, Ber. chem. Ges., Bd. VI, p. 884 (1873); Bd. VII, p. 888 (1874); Bd. X, p. 177 (1877). — 3) ST. v. KOSTANECKI, Ber. chem. Ges., Bd. XXVI, p. 2901 (1893); Bd. XXXII, p. 2448 (1899); Bd. XXXVII, p. 3167 (1904). — 4) H. BRACONNOT, Ann. chim. phys. (3), Tome IX, p. 250 (1843); v. PLANTA u. WALLACE, Lieb. Ann., Bd. LXXIV, p. 262 (1850); A. LINDENBORN, Dissert. Würzburg, 1867; Chem. Centr., 1897, Bd. I, p. 928. — 5) PERKIN, Journ. chem. Soc., Vol. LXXI, p. 805 (1897); Vol. LXXII, p. 666 (1898); Proc. chem. Soc., Vol. XVI, p. 44 (1900). — 6) F. VONGERICHTEN, Lieb. Ann., Bd. CCCXVIII, p. 121 (1901). — 7) CZAJKOWSKI, KOSTANECKI u. TAMBOR, Ber. chem. Ges., Bd. XXXIII, p. 1988 (1900); M. BREGER u. KOSTANECKI, ibid., Bd. XXXVIII, p. 931 (1905). — 8) VONGERICHTEN, Ber. chem. Ges., Bd. XXXIII, p. 2334 (1900). — 9) VONGERICHTEN, ibid., p. 2904; CONTI u. TESTONI, Gazz. chim. ital., Vol. XXXI (I), p. 73 (1900).

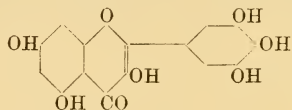
Glykosides zu den Stoffen des ätherischen Petersilienöls näher hingewiesen. Apinartige Stoffe fand PERKIN¹⁾ im Holze von *Vitex litoralis*: Vitexin $C_{21}H_{20}O_{10}$ und Homovitexin $C_{16}H_{16}O_7$ oder $C_{18}H_{18}O_8$. Vitexin ist vielleicht ebenfalls ein Apigeninglykosid.

Luteolin, die schon von CHEVREUL²⁾ dargestellte Farbesubstanz der *Reseda luteola*, ist nach den Erfahrungen von FLEISCHER, FROMM, DILLER und KOSTANECKI³⁾ auch mit dem „Digitoflavin“ der *Digitalis purpurea*-Blätter identisch. Es ist isomer mit dem Fisetin [HERZIG⁴⁾] und besitzt nach PERKIN⁵⁾ die Konstitution:



welche durch die Synthese KOSTANECKIS⁶⁾ bestätigt ist. Quercetin ist also ein Hydroxyluteolin. Luteolin ist nach PERKIN und NEWBURY⁷⁾ auch in *Genista tinctoria* enthalten, neben einem zweiten Farbstoffe, dem Genistein $C_{14}H_{10}O_5$, welches als Trioxylflavonderivat aufzufassen ist.

Myricetin, das Flavonderivat der Rinde von *Myrica Nagi*: $C_{15}H_{10}O_8$ [PERKIN und HUMMEL⁸⁾] ist ein Oxyquercetin der Konstitution:

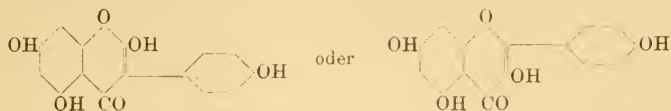


Die Substanz wurde durch PERKIN und ALLEN⁹⁾ auch in Terebinthaceen gefunden: in *Pistacia Lentiscus* und im venetianischen und sizilianischen Sumach (*Rhus cotinus*). Wahrscheinlich ist sie noch weiter verbreitet. Der Formel nach könnte auch das oben erwähnte Quercetagenin ein Oxyquercetin sein.

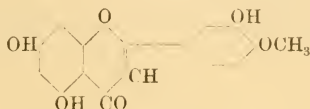
Skutellarin, durch TAKAKASHI¹⁰⁾ in der Wurzel der japanischen *Scutellaria lanceolaria* entdeckt, ist wohl identisch mit der später von MOLISCH und GOLDSCHMIEDT¹¹⁾ bei allen Scutellarien, Galeopsis- und Teucriumarten nachgewiesenen Substanz. Sie ist besonders in den Epidermiszellen der Blätter sehr reichlich enthalten. Es ist das Skutellarin eine Verbindung der Formel $C_{21}H_{20}O_{12} + 2\frac{1}{2}H_2O$, welche in Eisessig gelöst ein Schwefelsäureadditionsprodukt herstellen läßt. Letzteres liefert

1) PERKIN, Journ. chem. Soc., 1898, p. 1019; Proc. chem. Soc., Vol. XVI, p. 44 (1900). — 2) CHEVREUL, Schweigg. Journ., Bd. LIX, p. 366 (1830); E. MOLDENHAWER, Lieb. Ann., Bd. C, p. 180 (1856). — 3) F. FLEISCHER, Ber. chem. Ges., Bd. XXXII, p. 1184 (1899); FROMM, ibid., p. 1184; E. DILLER u. KOSTANECKI, ibid., Bd. XXXIV, p. 1453 (1901). Über den Farbstoff von *Digitalis lutea*: ADRIAN u. TRILLAT, Compt. rend., Tome CXXIX, p. 889 (1900). — 4) HERZIG, Ber. chem. Ges., Bd. XXIX, p. 1013 (1896); ROCHLEDER u. BREUER, Sitz.-Ber. Wien. Akad., Bd. LIV (II), p. 127 (1866). — 5) PERKIN, Journ. chem. Soc., Vol. LXIX, p. 206 (1896); Chem. News, Vol. LXXIII, p. 252 (1896); Proc. chem. Soc., Vol. XV, p. 242 (1900); Vol. XVI, p. 181 (1900). — 6) KOSTANECKI, Ber. chem. Ges., Bd. XXXIII, p. 3410 (1900); Bd. XXXIV, p. 1449 (1901); Bd. XXXVII, p. 2625 (1904). — 7) S. Ann. 12, p. 517. — 8) PERKIN u. HUMMEL, Journ. chem. Soc., Vol. LXIX, p. 1287 (1896); Vol. LXXXI, p. 203 (1902). — 9) PERKIN u. ALLEN, Chem. News, Vol. LXXIV, p. 120 (1896); Proc. chem. Soc., 1897/98, No. 193, p. 104; Vol. XVIII, p. 11 (1902); PERKIN, ibid., 1898/99, p. 183. — 10) D. TAKAKASHI, Chem. Centr., 1889, Bd. II, p. 100. — 11) H. MOLISCH u. G. GOLDSCHMIEDT, Monatshefte Chem., Bd. XXII, p. 679 (1901).

mit Wasser zerlegt Skutellarein $C_{15}H_{10}O_6$ mit der wahrscheinlichen Konstitution:

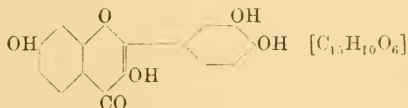


Ein Luteolin-methyläther, als Glykosid an ein Disaccharid gebunden, wurde von VONGERICHTEN¹⁾²⁾ aus dem Petroselinumkraut angegeben. Das zugrundeliegende Flavonderivat ist Oxyapigeninmethylester:



Fisetin, in älterer Zeit für identisch mit dem Quercetin gehalten, findet sich als Rhamnoseverbindung, von CHEVREUL „Fustin“ genannt, im Kernholze von *Rhus Cotinus*, aber nach PERKIN³⁾ auch in verschiedenen anderen Anacardiaceenholzern: *Schinopsis Balansae* Engl. und Sch. Lorentzii (Gris.) Engl. („Quebracho colorado“), im Kernholz der australischen *Rhus rhodantha* frei und als Glykosid [PERKIN⁴⁾]; nach HILL⁵⁾ auch in den Blüten von *Butea frondosa*. Fisetin wurde von J. SCHMID⁶⁾ von Quercetin scharf unterschieden; es ist ein Isomeres zum Luteolin und unterscheidet sich vom Quercetin nach KOSTANECKI und TAMBOR⁷⁾ dadurch, daß es statt eines Phloroglucinkernes einen Resorcinkern enthält.

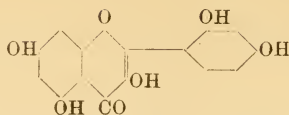
Fisetin ist:



KOSTANECKI⁸⁾ gelang auch die Synthese des Fisetins.

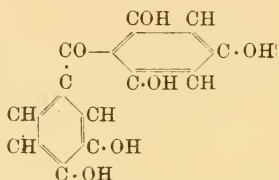
Morin inhibiert ähnlich wie das Fisetin im Fisetholze die Zellmembranen im Holze von *Chlorophora tinctoria* (L.) Gaud. = *Maclura tinctoria* Nutt. und von *Artocarpus integrifolia* [CHEVREUL 1830, PERKIN⁹⁾]. Seine Formel ist der Quercetinformel isomer: $C_{15}H_{10}O_7$ [BENEDIKT und HAZURA; PERKIN und PATE¹⁰⁾]. Seine Konstitution ist nach BABLICH und PERKIN¹¹⁾]:

1) S. Ann. 6, p. 519. — 2) S. Ann. 8, p. 519. — 3) PERKIN u. GUNNELL, Chem. News, Vol. LXXIV, p. 120 (1896); PERKIN, Journ. chem. Soc., Vol. LXXI, p. 1194 (1897). — 4) S. Ann. 17, p. 517. — 5) E. G. HILL, Proc. chem. Soc., Vol. XIX, p. 133 (1903); von PERKIN und HUMMEL, Journ. Chem. Soc., Vol. LXXXV, p. 1459 (1904) bezweifelt. — 6) JAK. SCHMID, Ber. chem. Ges., Bd. XIX, p. 1734 (1886). — 7) KOSTANECKI u. TAMBOR, Ber. chem. Ges., Bd. XXVIII, p. 2302 (1895); HERZIG, Monatshefte Chem., Bd. XIV, p. 39 (1893). — 8) St. v. KOSTANECKI, V. LAMPE u. J. TAMBOR, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVII, p. 784 (1904). — 9) CHEVREUL, Journ. chim. méd., Tome VI, p. 158; PERKIN u. COPE, Journ. Amer. chem. Soc., Vol. LXVII, p. 937 (1895). — 10) BENEDIKT u. HAZURA, Monatshefte Chem., Bd. V, p. 667 (1884). — 11) H. BABLICH u. PERKIN, Journ. chem. Soc., Vol. LXIX, p. 792 (1896); Chem. News, Vol. LXXIII, p. 253 (1896); J. HERZIG, Monatshefte Chem., Bd. XVIII, p. 700 (1898).



Dementsprechend gibt es bei der Kalischmelze (2,4)-Dioxybenzoesäure und nicht Protokatechusäure.

Ein Begleitstoff des Morins, welches jedoch den eigentlichen Farbstoff des Kubagelbholzes darstellt, ist das Maclurin oder Moringersäure [WAGNER, HLASIWETZ und PFAUNDLER, BENEDICT¹⁾]. Diese Substanz scheint aber nicht so in den Holzzellmembranen als in den Inhaltsmassen der Holzparenchym- und Markstrahlzellen vorzukommen. Die nur schwach gelb gefärbte Substanz entspricht der Formel $C_{13}H_{10}O_6$ und hat nach den Arbeiten von KÖNIG und KOSTANECKI und CIAMICIAN und SILBER²⁾ die Konstitution:

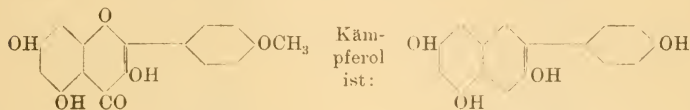


Über Beziehungen dieser durch ihren Ketoncharakter mit den Spaltungstoffen von Xanthonderivaten vielleicht verwandten Substanz zu den Flavonon ist jedoch noch nichts festgestellt worden. Das Cyanomaclurin $C_{15}H_{12}O_6$ oder $C_{15}H_{12}O_6$, im Holze von *Artocarpus integrifolia* durch PERKINS und COPE³⁾ aufgefunden, dessen alkalische Lösungen an der Luft sich blau, grün, dann braun färben, ist kein Glykosid; es liefert beim Schmelzen mit Kali wahrscheinlich Methylendioxybenzoesäure.

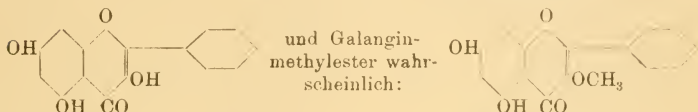
Kämpferid ist der von BRANDES⁴⁾ 1839 aus dem Rhizom von *Alpinia officinarum* abgeschiedene Flavonstoff. JAHNS⁵⁾ zeigte, daß das BRANDESSche Kämpferid noch einen zweiten ähnlichen Stoff, das Galangin, enthält; die dritte von JAHNS unterschiedene Substanz, das „Alpinin“, läßt sich nach TESTONI⁶⁾ nicht aufrecht halten, doch fand TESTONI auch Galangin-methylester im Alpiniarhizom auf. Kämpferid ist der Methylester des gleichfalls nativ vorkommenden Kämpferol $C_{15}H_{10}O_6$. PERKIN und WILKINSON⁷⁾ fanden das Kämpferol in den Blüten von *Delphinium Consolida* auf, ferner neben Quercetin in den Blüten von *Prunus spinosa*, und auch im Java-Indigo ist nach PERKIN⁸⁾ Kämpferol enthalten. Ferner liefert auch das von ZWENGER und DRONKE⁹⁾ in den Blüten von *Robinia pseudacacia* gefundene und ursprünglich für

1) R. WAGNER, Journ. prakt. Chem., Bd. LI, p. 82; Bd. LII, p. 449; HLASIWETZ u. PFAUNDLER, *ibid.*, Bd. XC, p. 445; Bd. XCIV, p. 65; Lieb. Ann., Bd. CXXVII, p. 352. — 2) KÖNIG u. KOSTANECKI, Ber. chem. Ges., Bd. XXVII, p. 1994 (1894); CIAMICIAN u. SILBER, *ibid.*, Bd. XXVII, p. 1627; Bd. XXVIII, p. 1393 (1895). — 3) PERKIN u. COPE, Journ. Amer. chem. Soc., Vol. LXVII, p. 937 (1895). — 4) BRANDES, Lieb. Ann., Bd. XVIII, p. 81 (1839). — 5) E. JAHNS, Ber. chem. Ges., Bd. XIV, p. 2807 (1881); *ibid.*, p. 2385. — 6) G. TESTONI, Gazz. chim. ital., Vol. XXX (II), p. 327 (1900). — 7) PERKIN u. WILKINSON, Journ. chem. Soc., Vol. LXXXI, p. 585 (1902); Proc. chem. Soc., Vol. XVI, p. 182 (1900). — 8) A. G. PERKIN, Proc. chem. Soc., Vol. XX, p. 172 (1904). — 9) ZWENGER u. DRONKE, Lieb. Ann., Suppl.-Bd. I, p. 257 (1861).

Quercitrin erklärte Glykosid Robinin $C_{33}H_{40}O_{19}$ [PERKIN, SCHMIDT¹⁾], ein vielleicht mit Kämpferol verwandtes Spaltungsprodukt, das Robinigenin $C_{15}H_{10}O_6 + H_2O$ [SCHMIDT²⁾] neben 2 Äqu. Rhamnose und 1 Äqu. Galaktose (Rhamninose) [WALJASCHKO³⁾]. Kämpferid ist $C_{16}H_{12}O_6$ und hat nach den Untersuchungen von KOSTANECKI⁴⁾ und TESTONI die Konstitution eines 1,3-Dioxy-4'-methoxyflavons:



Das Galangin $C_{15}H_{10}O_5$ entspricht dem Schema:

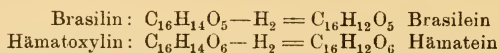


Auch Galangin ist synthetisch dargestellt⁵⁾.

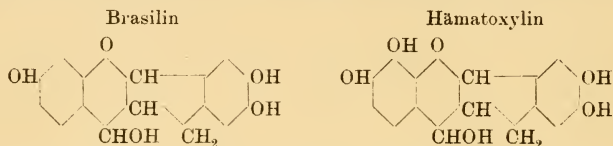
Hämatoxylin, ein farblos kristallinischer Stoff, bisher nur im Kernholze von *Haematoxylon campechianum* nachgewiesen [1812 CHEVREUL, ERDMANN, PREISSER⁶⁾], welcher sehr leicht durch Oxydation in das dunkelrot gefärbte Hämatein übergeht. Es entspricht der Formel $C_{16}H_{14}O_6 + 3H_2O$ und erinnert in seinen Reaktionen an die Flavonderivate. Dem Hämatoxylin steht sehr nahe das

Brasilin, der Farbstoff des Kernholzes von *Caesalpinia*-arten: *C. echinata* (Fernambukholz), *C. Sappan*, gleichfalls von CHEVREUL entdeckt. Es liefert bei Oxydation das kirschrot gefärbte Brasilin. Brasilin ist $C_{16}H_{14}O_5$; Brasilin $C_{10}H_{12}O_5 + H_2O$. In neuerer Zeit führten das Verhalten des Hämatoxylins und Brasilins in der Kalischmelze und andere Reaktionen dieser Substanzen HERZIG⁷⁾, sowie PERKIN und GILBODY⁸⁾ zu der Ansicht, daß die beiden Stoffe mit den Flavonderivaten zusammenhängen, und man neigte sich zur Meinung, daß die Chromogene zum Hämatein und Brasilin im Verhältnisse von sekundären Alkoholen zu Ketonen stehen:

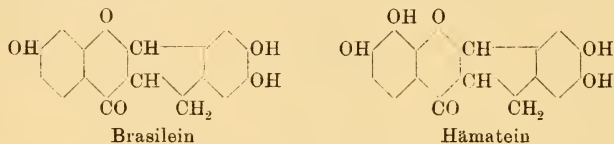
1) PERKIN, Proc. chem. Soc., Vol. XVII, p. 87 (1901); Journ. chem. Soc., Vol. LXXXI, p. 473 (1902); E. SCHMIDT, Apothek.-Ztg., Bd. XVI, p. 357 (1901). — 2) E. SCHMIDT, Arch. Pharm., Bd. CCXLII, p. 210 (1904). — 3) N. WALJASCHKO, Chem. Centr., 1904, Bd. I, p. 1609. — 4) F. HERSTEIN u. KOSTANECKI, Ber. chem. Ges., Bd. XXXII, p. 318 (1899); CIAMICIAN u. SILBER, ibid., p. 861, 995 (1899). Synthese: KOSTANECKI, LAMPE u. TAMBOR, ibid., Bd. XXXVII, p. 2096 (1904). — 5) ST. V. KOSTANECKI, LAMPE u. TAMBOR, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVII, p. 2803 (1904). — 6) CHEVREUL, Ann. chim., Tome LXVI, p. 225 (1808); Tome LXXXI, p. 128 (1812); Tome LXXXII, p. 53, 126; O. L. ERDMANN, Journ. prakt. Chem., Bd. XXVI, p. 193 (1842); PREISSER, Berzelius' Jahresber., Bd. XXIV, p. 508 (1845). — 7) J. HERZIG, Monatshefte Chem., Bd. XI, XV, XVI, p. 906 (1895); Bd. XIX, p. 738 (1899); Bd. XX, p. 461 (1900); HERZIG u. POLLAK, ibid., Bd. XXII, p. 207 (1901); Bd. XXIII, p. 165 (1902); Bd. XXV, p. 871 (1904); Ber. chem. Ges., Bd. XXXVI, p. 2319, 3713, 3951 (1903); Bd. XXXVII, p. 631 (1904). — 8) A. W. GILBODY u. PERKINS, Proc. chem. Soc., Vol. XV, p. 27, 75, 241 (1899); Vol. XVI, p. 105 (1900); Vol. XVII, p. 257 (1901); Journ. chem. Soc., Vol. LXXIX, p. 1396 (1902); PERKIN u. YATES, Journ. chem. Soc., Vol. LXXXI, p. 235 (1902); Proc. chem. Soc., Vol. XVIII, p. 147 (1902); Journ. chem. Soc., Vol. LXXXI, p. 1008, 1040, 1057 (1902); PERKINS, Ber. chem. Ges., Bd. XXXV, p. 2946 (1902); Bd. XXXVI, p. 840 (1903).



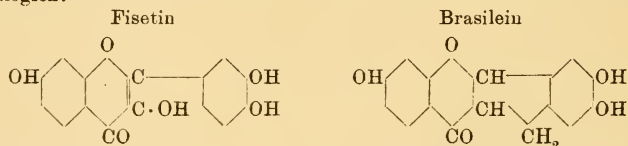
In der Kalischmelze liefert Brasilin Resorcin und Protokatechusäure, während das Hämatoxilin statt Resorcin Pyrogallol ergibt. PERKIN stellte für das Hämatoxilin und Brasilin folgende Formeln auf:



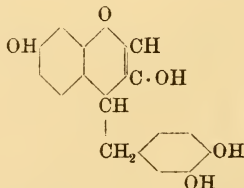
wozu Brasilein und Hämatein als Ketone gehören:



Erwähnt sei, daß HERZIG auch die Rückverwandlung von Brasilein zu Brasilin gelungen ist. Von Bedeutung für die PERKINSchen Formeln, bezüglich deren näheren Begründung auf die Originalarbeiten dieses Forschers verwiesen werden muß, ist, daß es gelingt, das Brasilin in Fisetol, ein Spaltungsprodukt des Fisetin, überzuführen. Fisetin und Brasilin zeigen in der Tat unter Benutzung der PERKINSchen Formel Analogien:

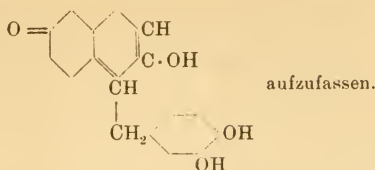


KOSTANECKI¹⁾ und seine Mitarbeiter haben die Konstitution des Brasilin und Hämatoxilin in anderer Weise aufgefaßt. Brasilin wäre dieser Ansicht nach zu schreiben:

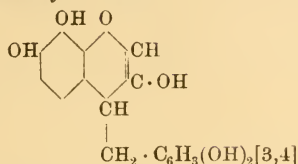


und das Brasilein wäre als ein zugehöriges Chinon der Form:

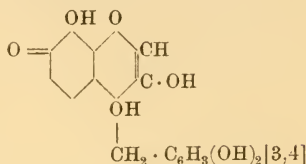
1) FEUERSTEIN u. KOSTANECKI, Ber. chem. Ges., Bd. XXXII, p. 1024 (1899); Chem. Centr., 1900, Bd. I, p. 133, 606; KOSTANECKI u. LAMPE, Ber. chem. Ges., Bd. XXXV, p. 1667 (1902); BOLLINA, KOSTANECKI u. TAMBOR, ibid., p. 1675; KOSTANECKI u. PAUL, ibid., p. 2608, 4285; K. u. LLOYD, ibid., Bd. XXXVI, p. 2193 (1903); K. u. ROST, ibid., p. 2202.



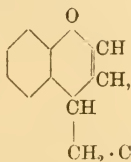
Hämatoxilin wäre:



Hämatein:



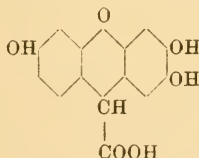
Die Gruppierung



Benzylchromen, schlagen KOSTANECKI

und ROST vor, als die Stammgruppe des Brasilin und Hämatoxylins mit dem Namen „Rufen“ zu belegen.

Den beiden vorgenannten Farbstoffen scheint das Phönin aus dem Kernholze der *Copaifera bracteata* (Purpurholz, 2 Proz. Ausbeute) nahestehen [KLEEREKOPER¹⁾]. Es hat die Zusammensetzung $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_7$, besitzt Ähnlichkeiten mit Flavonderivaten. Vielleicht ist es von der Konstitution:



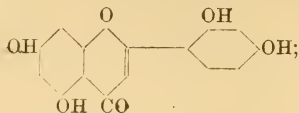
Es bildet farblose Kristalle, welche in der Luft, noch schneller in leicht alkalischer Lösung, violett und braun gefärbt werden.

Ganz unbestimmt muß noch die Stellung der roten Pigmente aus dem Kernholze von *Pterocarpus santalinus* bleiben. Man unterscheidet das Santalin [PELLETIER²⁾] und das gut kristallisierbare Pterocarpin $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_3$ und Homopterocarpin, dessen Homologon: $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_3$ ³⁾. Santalin soll sein $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_5$.

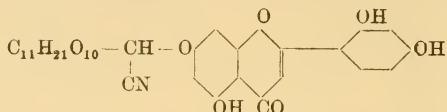
Lotoflavin, der Paarling des Nitrilglykosides aus *Lotus arabicus* [DUNSTAN und HENRY⁴⁾ vgl. p. 258] wird aus seiner Verbindung mit

1) E. KLEEREKOPER, *Neederl. Tijdschr. Pharm.*, Vol. XIII, p. 245, 284, 303 (1901). — 2) PELLETIER, *Ann. chim. phys.* (2), Vol. LI, p. 193 (1832); L. MEYER, *Arch. Pharm.* (2), Bd. LV, p. 285; Bd. LVI, p. 41. — 3) P. CAZENEUVE u. L. HUGOUNENQ, *Compt. rend.*, Tome CIV, p. 1722 (1887); Tome CVII, p. 737 (1888). — 4) W. R. DUNSTAN u. HENRY, *Proc. Roy. Soc.*, Tome LXVII, p. 224; Tome LXVIII, p. 574; *Chem. News*, Vol. LXXXIV, p. 26 (1901).

Maltosecyanhydrin durch das in der Pflanze vorhandene Enzym Lotase frei gemacht. Lotoflavin $C_{15}H_{10}O_6$ ist ein Isomeres von Luteolin und Fisetin:



es liefert in der Kalischmelze Phloroglucin und β -Resorcyssäure. Die Konstitution des Lotusglykosides selbst (Lotusin) ist:

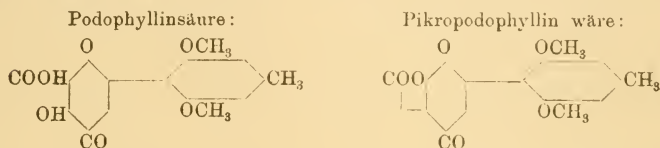


Scoparin, der Farbstoff aus *Cytisus* (*Sarothamnus*) *scoparius*, von STENHOUSE¹⁾ entdeckt und durch GOLDSCHMIEDT und HEMMELMAYR²⁾ näher studiert, ist nach PERKIN³⁾ mit dem Vitexin nahe verwandt und wahrscheinlich ein Methoxy-Vitexin.

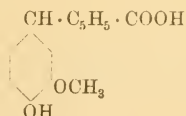
Flavonderivate dürften wohl auch noch sein die von WARDEN und HESSE⁴⁾ studierten quercitrinartigen Bestandteile der Cocablätter (Cocafavin, Cocacitrin); das als Glykosid [Thujin: ROCHLEDER und KAWALIER⁵⁾] im Laub von *Thuja occidentalis* vorkommende Thuigenin $C_{14}H_{12}O_7$; das Acacetin $C_{16}H_{12}O_5$ aus dem Laube von *Robinia Pseudacacia* [PERKIN⁶⁾]; vielleicht auch der Spaltungsstoff des von SCHLAGDENHAUFFEN und REEB⁷⁾ aus den Blättern und Samen von *Cheiranthus Cheiri* erhaltenen giftigen Glykosides Cheiranthin; das Mangostin $C_{20}H_{22}O_5$ aus den Fruchtschalen von *Garcinia Mangostana* [SCHMID, LIECHT⁸⁾]; das von PERKIN und BRIGGS⁹⁾ aus dem Holze der *Jacaranda ovalifolia* angegebene Jacarandin $C_{14}H_{12}O_5$, vielleicht auch der Farbstoff des Holzes von *Tecoma radicans*: Tecomin [LEE¹⁰⁾] und der Farbstoff der Blätter von *Bignonia Chica* [BOUSSINGAULT¹¹⁾]; ferner das Ilixanthin aus den Blättern der *Ilex Aquifolium* [MOLDENHAWER¹²⁾], endlich auch die von GRESHOFF¹³⁾ beschriebenen Rindenfarbstoffe: der gelbe Harzfarbstoff $C_{14}H_{13}O_5$ oder $C_{14}H_{11}O_4$ aus der Rinde von *Ochna alboserrata* Engl., und das Fagaragelb $C_{20}H_{20}O_9$ aus der Rinde einer *Fagara* (*Zanthoxylon*)-Art. Nach dem reaktionellen Verhalten des von DRAGGENDORFF und PODWYSSOTZKY¹⁴⁾ aus dem Mutterkornsklerotium gewonnenen Skleroxanthin, angeblich $C_7H_7O_3$, ist es

1) STENHOUSE, Lieb. Annal., Bd. LXXVIII, p. 1 (1851). — 2) G. GOLDSCHMIEDT u. F. V. HEMMELMAYR, Monatshefte Chem., Bd. XIV, p. 202 (1893); Bd. XV, p. 316. — 3) PERKIN, Proc. chem. Soc., Tome XV, p. 123 (1899). — 4) C. J. WARDEN, Chem. Centr., 1888, Bd. I, p. 893; O. HESSE, Journ. prakt. Chem., Bd. LXVI, p. 401 (1902). — 5) ROCHLEDER u. KAWALIER, Journ. prakt. Chem., Bd. LXXIV, p. 8. — 6) PERKIN, Proc. chem. Soc., Tome XVI, p. 46 (1900). — 7) SCHLAGDENHAUFFEN u. REEB, Journ. de pharm. Elsaß-Lothr., 1896, No. 7; M. REEB, Arch. exp. Path., Bd. XLI, p. 302 (1898). — 8) W. SCHMID, Lieb. Ann., Bd. XCIII, p. 83 (1855); LIECHT, Arch. Pharm., Bd. CCXXXIX, p. 426 (1891); R. COMES, Pharm. Rev., Tome XV, No. 5 (1897). — 9) A. G. PERKIN u. S. H. BRIGGS, Proc. chem. Soc., Vol. XVIII, p. 11 (1902); Journ. chem. Soc., Vol. LXXXI, p. 210 (1902). — 10) T. H. LEE, Proc. chem. Soc., Vol. XVII, p. 4 (1901). — 11) BOUSSINGAULT, Ann. chim. phys. (2), Tome XXVII, p. 315 (1824). — 12) F. MOLDENHAWER, Lieb. Ann., Bd. CII, p. 346 (1857). — 13) M. GRESHOFF, Notizblatt kgl. botan. Garten. Berlin 1900, No. 22. — 14) DRAGGENDORFF u. PODWYSSOTZKY, Arch. exper. Pathol., Bd. VI, p. 172, (1876).

nicht ausgeschlossen, daß auch dieser Stoff ein Flavonderivat ist; von Pilzen ist aber sonst kein Oxyflavon bekannt geworden. Im Anhang zu den Flavonderivaten seien auch die Substanzen des Rhizoms der Podophyllumarten erwähnt. PODWYSSOTZKY¹⁾ fand bei Podophyllum peltatum außer Quercetin, in dem früher als „Podophyllin“ bezeichneten Rohpräparat das kristallisierbare Pikropodophyllin, die amorphe Podophyllinsäure und das Podophyllotoxin. Podophyllum Emodi weist nach UMNEY²⁾ dieselben Bestandteile in anderen quantitativen Verhältnissen auf. Auch nach den Untersuchungen von DUNSTAN und HENRY³⁾ ist in den Rhizomen aller Podophyllumarten der Hauptbestandteil das Podophyllotoxin $C_{15}H_{14}O_6$; mit Alkali erhitzt gibt dasselbe Podophyllsäure $C_{15}H_{16}O_7$. Das Pikropodophyllin ist wahrscheinlich das Laktone dieser Säure. Podophyllsäure ist die Oxykarbonsäure des Dimethoxy-Methylphenylhydro- γ -pyrons:



Der gelbe Farbstoff des Rhizoms der Curcumaarten und vielleicht auch anderer Zingiberaceen, das Curcumin, welches DAUBE⁴⁾ zuerst kristallinisch dargestellt hat, hat wohl in seiner Formel $C_{14}H_{14}O_4$ einige Ähnlichkeit mit der Zusammensetzung von Flavonderivaten, gehört aber nicht unter dieselben. JACKSON und MENKE⁵⁾ nehmen für das Curcumin als Konstitutionsschema an:



Es liefert bei unvollständiger Oxydation mit Kaliumpermanganat Vanillin. Doch soll die Curcuminformel nach CIAMICIAN und SIEBER⁶⁾ $C_{21}H_{20}O_6$ geschrieben werden, worin 2 OH und 2 OCH_3 anzunehmen sind. Die rotbraune Reaktion des Farbstoffes mit Alkalien ist bekannt. Das Turmerol aus der Curcumawurzel ist nach JACKSON und WARREN⁷⁾ $C_{13}H_{18}O$ oder $C_{14}H_{20}O$; mit HNO_3 oxydiert gibt es Toluylsäure, mit Kaliumbichromat Terephthalsäure. Nicht näher gekannt sind ferner das kristallinische Flemingin, der Farbstoff der Fruchtdrüsen von Flemingia congesta: $C_{12}H_{12}O_3$, dem etwas Homoflemingin beigemischt ist; es kommt auch in den „Waras“-Früchten von Fl. Grahamiana W. und A. vor

1) V. PODWYSSOTZKY, Arch. exp. Path., Bd. XIII, p. 29 (1889). — 2) J. C. UMNEY, Pharm. Journ. Tr., 1892, p. 207. — 3) W. R. DUNSTAN u. HENRY, Proc. chem. Soc., 1897/98, No. 189, p. 42; Journ. chem. Soc., Vol. LXXIII, p. 209 (1898); Just bot. Jahresber., 1896, Bd. II, p. 476; Chem. C., 1898, Bd. I, p. 850, 1133. — 4) F. W. DAUBE, Ber. chem. Ges., Bd. III, p. 609 (1870); IWANOFF-GAJEWSKY, ibid., p. 624. — 5) C. L. JACKSON, Ber. chem. Ges., Bd. XIV, p. 485 (1881); JACKSON u. MENKE, Americ. chem. Journ., Vol. IV, p. 77; Ber. chem. Ges., Bd. XV, p. 1761 (1882); Bd. XVII, Ref. p. 332 (1884). — 6) CIAMICIAN u. SILBER, Ber. chem. Ges., Bd. XXX, p. 192 (1897). — 7) JACKSON u. WARREN, Americ. chem. Journ., Vol. XVIII, p. 111 (1896).

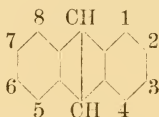
[HOOPER, PERKIN¹⁾]; die von MACCHIATI²⁾ aus Fichtenzapfen isolierten gelben Farbstoffe; sodann das Trichosanthin, ein dunkelgrünes Pigment aus dem Fruchtfleische der javanischen *Trichosanthes pubera*, welches nach TSCHIRCH³⁾ vom Chlorophyll ganz verschieden ist.

§ 2.

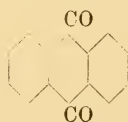
Anthracenderivate.

Daß man bei der Reduktion mit Zinkstaub aus einer ganzen Reihe von Pflanzenstoffen, wie Purpurin, Chrysophansäure, Aloin, Anthracenderivate erhält, haben 1868 zuerst GRAEBE und LIEBERMANN⁴⁾ gezeigt. Wir dürfen also den Anthracenring als die Stammgruppe in der Konstitution solcher Substanzen voraussetzen. Die vielen in der Folgezeit noch als Abkömmlinge des Anthracens erkannten Pflanzenstoffe teilen mit den genannten die Eigentümlichkeit der gelben oder roten Färbung, ihre Alkalisalze bilden rote Lösungen; auch sind sie meist, wenigstens für den Wirbeltierorganismus, toxisch. Manchen Pflanzenfamilien, wie den Polygonaceen, Leguminosen, Rhamnaceen, Rubiaceen sind Anthracenstoffe besonders oft eigen, doch handelt es sich um Vorkommnisse, die überaus weit verbreitet sind. Sogar den Flechten und Pilzen sind solche Farbstoffe in einer Reihe von Fällen eigen. Bei Algen, Moosen, Farnpflanzen aber hat man sie noch nicht gefunden.

Die in Rede stehenden Substanzen sind teils direkt vom Kohlenwasserstoffe Anthracen:



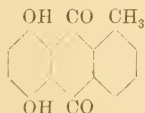
$C_{14}H_{10}$ abzuleiten und sind Alkylderivate desselben etc.: teils leiten sie sich ab vom symmetrischen Diketon des Anthracens, dem Anthrachinon:



Chrysophansäure. Ursprünglich wurde von ROCHLEDER und HELDT (1843) diese Benennung dem gelben Farbstoffe der *Xanthoria parietina* verliehen, mit welchem SCHLOSSBERGER und DÖPPING⁵⁾ (1844) ihren in Rheum gefundenen Stoff identisch erklärten. Da nun aber gezeigt wurde, daß der Flechtenfarbstoff mit der Chrysophansäure aus Rheum nicht übereinstimmt, hat man es vorgezogen, das färbende Prinzip der *Xanthoria* anders zu nennen (Physcion nach HESSE, vergl. p. 510) und die Bezeichnung „Chrysophansäure“ für den Rhabarberstoff beizu-

1) D. HOOPER, *Pharm. Journ. Tr.* (3), Tome XVIII, p. 213 (1890); PERKIN, *Proc. chem. Soc.*, No. 197, p. 162 (1898); *Journ. Chem. Soc.*, Vol. LXXXIII, p. 660 (1898). — 2) MACCHIATI, *Nuov. Giorn. botan. Ital.*, Vol. XXI, p. 423 (1889). — 3) TSCHIRCH, *Pharm. Centralhalle*, 1892, p. 499. — 4) GRAEBE u. C. LIEBERMANN, *Ber. chem. Ges.*, Bd. I, p. 104 (1868). Spektroskopisches Verhalten von Anthracenfarbstoffen: G. OTTENBERG, *Dissert.*, Bern 1904. — 5) J. SCHLOSSBERGER u. O. DÖPPING, *Lieb. Ann.*, Bd. L, p. 196 (1844).

behalten. Die Chrysophansäure aus Rheum ist auch identisch mit der als „Rumicin“, „Lapathin“ bezeichneten Substanz aus Rumexarten [z. B. RIEGEL¹⁾], und auch die von HOOPER und HESSE²⁾ in der Wurzel von *Rumex nepalensis* gefundene als „Rumicin“ benannte Substanz hat HESSE mit Chrysophansäure später identifiziert. Chrysophansäure findet sich ferner auch in den Sennähültern des Handels (*Cassia* sp.). KUBLI und DRAGGENDORFF³⁾ wiesen nach, daß die Chrysophansäure der Rheumwurzel als Glykosid: Chrysophan, präformiert ist, neben welchem aber auch noch etwas freie Chrysophansäure vorkommt. Dasselbe gilt von Cassiachrysophansäure. Aus den Sennesblättern gewannen TSCHIRCH und HIEPE⁴⁾ das Glykosid, in den Samen von *Cassia glauca* Lam. fand es GRESHOF⁵⁾. Die Chrysophansäure ist in kochendem Wasser wenig, in kochendem Alkohol besser, am besten aber in Benzol löslich; konzentrierte H_2SO_4 löst es mit roter Farbe, und beim Verdünnen mit Wasser fällt die unveränderte Chrysophansäure in gelben Flocken aus. Wasserige Alkalien lösen Chrysophansäure mit schön roter Farbe. Chrysophansäure ist $C_{15}H_{10}O_4$. LIEBERMANN und FISCHER⁶⁾ erkannten sie als Methylendioxyanthracinon. Nach HESSE⁷⁾, sowie nach JOWETT und POTTER⁸⁾ dürfte es sich um 5-, 8-Dioxy-(1)-Methylanthracinon handeln:



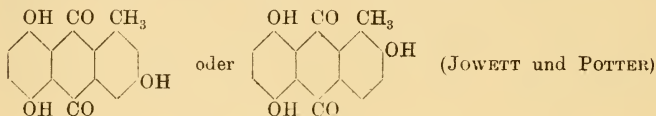
Die Menge der vorhandenen Chrysophansäure übersteigt in keinem Falle 1—1,5 Proz. der Trockenmaterials substanz.

Emodin wurde als Begleitstoff der Chrysophansäure zuerst im Rhabarber nachgewiesen [1869: ROCHLEDER⁹⁾]; es kann durch seine Schwerlöslichkeit in Benzol von der Chrysophansäure getrennt werden [WARREN DE LA RUE und MÜLLER¹⁰⁾]. Emodin ist identisch mit der „Frangulinsäure“ aus der Rinde von Rhamnus Frangula [LIEBERMANN und WALDSTEIN¹¹⁾] dem Spaltungsprodukt des glykosidischen Frangulins der Faulbaumrinde [THORPE, ROBINSON, MILLER¹²⁾, AWENG¹³⁾]. Das Frangulin liefert bei der Spaltung Emodin und Rhamnose. Die Rinde von Rhamnus Purshiana enthält hingegen nach SCHWABE freies Emodin¹⁴⁾. Emodin

1) RIEGEL, Berzelius' Jahresber., Bd. XXII, p. 464 (1843). — 2) HESSE, Lieb. Ann., Bd. CCXCI, p. 305 (1896); Ber. chem. Ges., Bd. XXIX, p. 325 (1896); Ber. pharm. Ges., Bd. VIII, p. 244. — 3) M. KÜBLI u. DRAGENDORFF, Ber. chem. Ges., Bd. XVIII, Ref. p. 338 (1885). — 4) TSCHIRCH u. E. HIEPE, Arch. Pharm., Bd. CCXXXVIII, p. 435 (1900). — 5) M. GRESHOFF, Ber. chem. Ges., Bd. XXIII, p. 3527 (1890). — 6) C. LIEBERMANN u. O. FISCHER, Ber. chem. Ges., Bd. VIII, p. 1102 (1875). — 7) HESSE, Lieb. Ann., Bd. CCCIX, p. 32 (1899). — 8) H. A. JOWETT u. CH. E. POTTER, Journ. chem. soc., Vol. LXXXIII, p. 1327 (1903). — 9) ROCHLEDER, Ber. chem. Ges., Bd. II, p. 373 (1869). — 10) WARREN DE LA RUE und MÜLLER, Journ. prakt. Chem., Bd. LXXIII, p. 441. — 11) C. LIEBERMANN u. M. WALDSTEIN, Ber. chem. Ges., Bd. IX, p. 1775 (1876). Frühere Literatur: CASSELMANN, Lieb. Ann., Bd. CIV, p. 77 (1857); KRESSLER, Sitz.-Ber. Dorpater Naturforsch. Ges., 1877; FAUST, Lieb. Ann., Bd. CLXV, p. 229. — 12) T. E. THORPE u. A. K. MILLER, Journ. chem. soc., 1892, Bd. I, p. 1; Chem. News, Vol. LXIV, p. 305 (1891); THORPE u. ROBINSON, Chem. News, Vol. LXI, p. 22 (1890); Journ. chem. soc., 1890, Vol. LVII, p. 38. Auch SCHWABE, Arch. Pharm., Bd. CCXXVI, p. 569 (1888). — 13) E. AWENG, Apothek.-Ztg., Bd. XV, p. 537 (1900); Journ. de Pharm. Elsaß-Lothringen, Tome XXIV (1897); Apothek.-Ztg., Bd. XVI, p. 557, 538; Bd. XVII, p. 372 (1902); O. A. OESTERLE, Arch. Pharm., Bd. CCXXXVII, p. 699 (1900). — 14) H. A. D. JOWETT, Chem. Centr., 1905; Bd. I, p. 388.

ist auch in den Früchten von *Rhamnus cathartica* [TSCHIRCH und POLACCO¹⁾] und *R. japonica* [SHIMOYAMA²⁾] enthalten. Bei Leguminosen ist Emodin ziemlich weit verbreitet. Fundorte sind die Samen von *Cassia occidentalis*, *obtusifolia* (SHIMOYAMA), Tora [ELBORNE³⁾], die Sennablätter führen vielleicht Emodinglykosid [TSCHIRCH und HIEPE, AWENG⁴⁾]. Emodin oder Chrysophansäure ist ferner nach HOOPER⁵⁾ vielleicht enthalten in *Cassia alata* L., *occidentalis* L., *Sophora* L., Tora L., *angustifolia* Vahl, *Rhincanthus communis* Nees, *Cynometra ramiflora*; dann in *Rumex aegyptiacus* L., *conglomeratus* Murr., *dentatus* L., *hastatus* L. und *vesicarius*; in *Xyris indica* L. und *schoenoides* Mart.: nach PECKOLT⁶⁾ vielleicht auch in *Xanthoxylon Tinguassiu* St. Hil.

Emodin ist ein Methyltrioxyanthrachinon $C_{15}H_{10}O_5$, vermutlich das 2-, 5-, 8- oder 3-, 5-, 8-Trioxo-(1)-Methylantrachinon:



Emodinhaltige Drogen liefern mit Benzol oder Petroläther eine gelbe Lösung, welche sich mit NH_3 kirschrot färbt. Diese von BORNTRÄGER⁷⁾ aufgefundene Reaktion ist aber nicht dem Emodin eigentümlich, sondern wird von den übrigen natürlichen Oxymethylantrachinonderivaten gleichfalls geliefert [TSCHIRCH⁸⁾]. Eine Reihe künstlicher Oxymethylantrachinone zeigt aber die Reaktion nicht⁹⁾. Emodin ist stets in viel geringerer Menge vorhanden, als die begleitende Chrysophansäure. Bemerkt sei, daß das Emodinglykosid in der Wurzel von *Polygonum cuspidatum*, das Cuspidatin $C_{21}H_{20}O_{10}$ wesentlich von dem Frangulin verschieden ist [PERKIN¹⁰⁾].

Methylmodinglykosid begleitet in sehr kleiner Menge das Cuspidatin, und findet sich nach PERKIN und HUMMEL¹¹⁾ auch in der Wurzelrinde von *Ventilago madraspatana* (Rhamnaceae). Formel des Methylmodins ist $C_{16}H_{12}O_5$.

Chrysophansäuremethylester hat TSCHIRCH und HEUBERGER¹²⁾ als eine Beimengung der Chrysophansäure in Rhabarber erhalten.

Rhein ist das von HESSE¹³⁾ im Rhabarber gefundene Methyltetraoxyanthrachinon $C_{15}H_{10}O_6$, welches OESTERLE¹⁴⁾ auch aus der Aloë isoliert hat. Außerdem fand HESSE¹⁵⁾ im Rhabarber das dem Emodin isomere Rhabarberon $C_{15}H_{10}O_5$, dessen Konstitution, sowie jene des Rhapontin $C_{22}H_{21}O_9$ noch unbekannt ist. Mit Rhabarberon dürfte

1) TSCHIRCH u. POLACCO, Arch. Pharm., Bd. CCXXXVIII, p. 473 (1900). — 2) SHIMOYAMA, Mitteil. med. Fakult. Tokyo, Bd. III (1894). — 3) W. ELBORNE, Pharm. Journ. Tr., Vol. III, No. 952, p. 242 (1889). — 4) TSCHIRCH u. E. HIEPE, Arch. Pharm., Bd. CCXXXVIII, p. 432 (1900); AWENG, Schweiz. Wochenschr. Chem., Pharm., Bd. XXXVI, No. 40 (1898). — 5) HOOPER, Just bot. Jahresber., 1896, Bd. II, p. 479. — 6) PECKOLT, Ber. pharm. Ges., Bd. IX, p. 162 (1899). — 7) BORNTRÄGER, Zeitschr. analyt. Chem., 1880, p. 165. — 8) A. TSCHIRCH u. G. PEDERSEN, Arch. Pharm., Bd. CCXXXVI, p. 205 (1898); TSCHIRCH, Ber. pharm. Ges., 1898, p. 174. — 9) Vgl. O. A. OESTERLE, Arch. Pharm., Bd. CCXXXVII, p. 81 (1898). — 10) PERKIN, Chem. News, Vol. LXXII, p. 278; Journ. chem. soc., 1895, Vol. I, p. 1064. — 11) PERKIN u. HUMMEL, Journ. chem. soc., Vol. LXV, p. 923 (1894). — 12) A. TSCHIRCH u. HEUBERGER, Arch. Pharm., Bd. CCXLI, p. 596 (1902). — 13) HESSE, Lieb. Ann., Bd. CCLXXXIV, p. 191 (1894); Ber. chem. Ges., Bd. XXVIII, Ref. p. 1058 (1895). — 14) OESTERLE, Arch. Pharm., Bd. CCXLI, p. 604 (1903). — 15) HESSE, Lieb. Ann., Bd. CCCIX, p. 32 (1899).

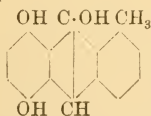
TSCHIRCH¹⁾ Isoemodin $C_{15}H_{10}O_5$, dessen Verhältnis zu Emodin noch aufzuklären bleibt, identisch sein.

HESSE²⁾ fand auch in Rumexrhizomen eine Anzahl bisher unbekannter Begleitstoffe der Chrysophansäure, das Nepalin $C_{17}H_{14}O_4$, Nepodin $C_{18}H_{16}O_4$ und Lapodin $C_{18}H_{16}O_4$, welche einer homologen Reihe anzugehören scheinen.

Das „Rhein“ der älteren Autoren³⁾ war die Mischung aller „Anthraglukoside“, wie TSCHIRCH die Glukoside der Anthrachinonderivate nennt, welche im Rhabarber vorkommen. EIJKEN⁴⁾ fand im Rhizom von *Rheum palmatum* Chrysophansäure, Emodin, Isoemodin, Rhein und Anthraglukoside, im Rhizom von *R. officinale* Baill. dieselben Stoffe, mit Ausnahme von Emodin. Auch das „Cathartin“ oder die „Cathartinsäure“ der Sennablätter dürfte kaum eine einheitliche Substanz darstellen, sondern unreine gerbstoffhaltige Präparate von Emodinglykosid, gemischt mit Chrysophansäureglykosid, umfassen⁵⁾. „Cathartinsäure“ wurde auch von *Sophora japonica* [NICHOLSON⁶⁾] und den Blättern von *Albizia Saponaria* [GRESHOFF⁷⁾] angegeben.

Für die Physiologie der Entstehung der erwähnten Anthrachinonderivate ist es von Wichtigkeit, daß auch verschiedene Vorkommnisse von Abkömmlingen des 9-Oxyanthracen (Anthranol) bekannt sind.

Das Chrysarobin, produziert von verschiedenen *Geoffroya*-(*Andira*)-Arten, z. B. als „Goa powder“ in Stammhöhlungen von *Andira Aroba* wurde ursprünglich für Chrysophansäure gehalten⁸⁾. LIEBERMANN und SEIDLER⁹⁾ zeigten erst, daß das Chrysarobin wohl bei Oxydation in alkalischer Lösung Chrysophansäure bildet, mit letzterer aber nicht identisch ist. HESSE¹⁰⁾ bewies, daß die Hauptmenge des Chrysarobins die Verbindung $C_{15}H_{12}O_3$ ist, welche als Anthranol der Chrysophansäure aufzufassen ist.



und außerdem dessen Methyläther beigemischt enthält. Diese Resultate wurden von JOWETT und POTTER¹¹⁾ bestätigt. Der Methyläther ist $C_{31}H_{26}O_7$ Dichrysarobinmethyläther. Außerdem wurde Dichrysarobin $C_{30}H_{24}O_7$ als Beimengung gefunden.

1) A. TSCHIRCH, Festschr. f. A. v. Vogl, p. 106 des Sep. (1904). — 2) HESSE, Lieb. Ann., Bd. CCXCI, p. 305 (1896). — 3) Vgl. RIDOLFI, Schweigg. Journ., Bd. XXXII, p. 490 (1821); VAUQUELIN, Ann. chim. phys. (2), Tome XXXIV, p. 199 (1827); DULK, Arch. Pharm., Bd. XVII, p. 26 (1839). — 4) P. A. F. EIJKEN, Pharm. Weekblad, Bd. XLI, p. 177 (1904); TSCHIRCH, Festschr. f. A. von Vogl Wien 1904, Sep. p. 98; TSCHIRCH u. K. HEUBERGER, Schweiz. Wochenschr. Chem., Pharm., 1902, No. 24, Sep. — 5) Literatur: LASSAIGNE u. FENEUILLE, Ann. chim. phys. (2), Tome XVI, p. 16 (1821); DRAGENDORFF u. KUBLY, Zeitschr. f. Chem., 1866, p. 411; STOCKMANN, Arch. exper. Path., Bd. XIX, p. 117 (1886); v. KESSLER, Dissert. Dorpat, 1879; JENSCH, Chem. Centr., 1894, Bd. I, p. 40; TSCHIRCH u. HIEPE, Arch. Pharm., Bd. CCXXXVIII, p. 444 (1900). — 6) NICHOLSON, Zeitschr. österr. Apothek.-Ver., 1884, p. 140. — 7) S. Ann. 5, p. 529. — 8) ATTFIELD, Journ. Pharm. Tr., 1875, p. 721. Ältere Lit.: N. BONDT, Crells Ann., 1789, Bd. I, p. 472. — 9) C. LIEBERMANN u. P. SEIDLER, Ber. chem. Ges., Bd. XI, p. 1603 (1878). — 10) HESSE, Lieb. Ann., Bd. CCCIX, p. 32 (1899). — 11) JOWETT u. POTTER, Proc. chem. soc., Vol. XVIII, p. 191 (1902); Journ. chem. soc., Vol. LXXXI, p. 1575 (1902).

In einigen Fällen wurde bereits konstatiert, daß derartige Anthranolderivate mit Anthrachinonderivaten gemeinsam vorkommen. Die Wurzelrinde von *Ventilago madraspatana* enthält nach PERKIN und HUMMEL¹⁾ zwei isomere Anthrazenderivate der Formel $C_{16}H_{14}O_4$; sie werden als Trihydroxy- α -Methylantranol-monomethyläther aufgefaßt; da ihnen der Chinoncharakter fehlt, sind sie nicht lebhaft gelb gefärbt. Außerdem aber enthält die *Ventilagorinde* ein wirkliches Anthrachinonderivat der Zusammensetzung $C_{16}H_8O_8$.

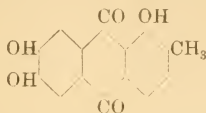
Morindon ist das Spaltungsprodukt des Morindin genannten Glykosides der Wurzelrinde von *Morinda umbellata*, *citrifolia* und *tincoria*: $C_{28}H_{30}O_{16}$ [ANDERSON, STEIN²⁾]. Das Morindon selbst ist $C_{15}H_{10}O_5$ und wurde durch THORPE und SMITH³⁾ als ein Methyl-Trioxyanthrachinon erkannt. Wahrscheinlich ist es ein β -Derivat des Anthrazen [PERKIN und HUMMEL⁴⁾]. Die letztgenannten Forscher beschrieben noch einige Begleitsubstanzen des Morindons: 1. die Verbindung $C_{16}H_{12}O_6$, vielleicht ein Dimethylanthrazenderivat; 2. $C_{16}H_{10}O_5$ Hydroxymethylantrachinon-karbonsäure?; 3. $C_{16}H_{12}O_5$, die Hauptmenge der Morindastoffe, Trioxymethylantrachinonmethylester, wahrscheinlich ein β -Derivat; 4. $C_{15}H_{10}O_4$, Dioxymethylantrachinon; 5. $C_{16}H_{10}O_5$, Methoxy-Anthrachinonkarbonsäure.

Ardisiol $C_{35}H_{46}O_{10}$, aus dem Harze der *Ardisia* (*Pimelandra*) *fuliginosa* Bl. (*Myrsinaceae*), sowie Oxyardisiol $C_{35}H_{46}O_{11}$ sind nach GRESHOFF und SACK⁵⁾ wahrscheinlich Anthrachinonderivate, weil sie die Reaktion nach BORNTÄGER geben.

Aloëmodin und Aloin sind die wirksamen Bestandteile und Anthrazenderivate der Handels-Aloësorten. Mit der Aloë befaßten sich seit LIEBIG, ROBIQUET, STENHOUSE, SCHUNCK⁶⁾ zahlreiche Chemiker; in neuester Zeit besonders LÉGER⁷⁾ und TSCHIRCH⁸⁾; doch sind viele Fragen auf diesem Gebiete noch unentschieden. Nach TSCHIRCH wird derzeit die Aloë gewonnen aus Aloë ferox Mill. (Kap-Aloë), aus *A. abessynica* Lam. (Jaferabad-Aloë), *A. Perryi* (Socotra-Aloë), *A. vulgaris* Lam. (*vera* L.) (Barbados-Aloë), *A. chinensis* Bak. (Curaçao-Aloë) und einer nicht sichergestellten Art, welche die Natal-Aloë des Handels liefert. Das Aloin aus Kap-Aloë hat TSCHIRCH kristallisiert dargestellt; es hat nach LÉGER und TSCHIRCH die Formel $C_{16}H_{16}O_7$. „Barbaloin“ hat dieselbe Formel; Curaçaloin ist mit letzterem identisch, vom Kap-Aloin, Socaloin ist die Identität noch fraglich. Nataloin wird allgemein

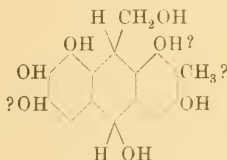
1) PERKIN u. HUMMEL, Journ. chem. soc., Vol. LXV, p. 923 (1894). — 2) TH. ANDERSON, Lieb. Ann., Bd. LXXI, p. 216 (1849); STEIN, Journ. prakt. Chem., Bd. XCVII, p. 234. — 3) T. E. THORPE u. SMITH, Chem. News, Vol. LVII, p. 48 (1888); THORPE u. GREENALL, ibid., Vol. LIV, p. 293 (1887). — 4) PERKIN u. HUMMEL, Journ. chem. soc., Vol. LXV, p. 851 (1894). — 5) GRESHOFF u. SACK, Chem. Centr., 1903, Bd. I, p. 837. — 6) LIEBIG, Ann. chim. phys. (2), Tome XXXVII, p. 171 (1828); ROBIQUET, ibid. (3), Tome XX, p. 483 (1847); STENHOUSE, Lieb. Ann., Bd. LXXII, p. 208 (1851); SCHUNCK, ibid., Bd. XXXIX, p. 1 (1841); E. SCHMIDT, Ber. chem. Ges., Bd. VIII, p. 1275 (1875). — 7) E. LÉGER, Compt. rend., Tome CXXV, p. 185 (1897); Tome CXXVII, p. 234 (1898); Tome CXXVIII, p. 1401; Tome CXXXI, p. 55 (1900); Journ. pharm. chim. (6), Tome XV, p. 509 (1902); Compt. rend., Tome CXXXIV, p. 1584 (1902); ibid., p. 1111; Journ. pharm. chim. (6), Tome XVI, p. 592; Tome XVII, p. 13 (1903); Bull. soc. chim. (3), Tome XXI, p. 668 (1899); Tome XXIII, p. 785 (1900); Tome XXVII, p. 1224; Journ. pharm. chim. (6), Tome XX, p. 145 (1904). — 8) TSCHIRCH, Ber. pharm. Ges., Bd. VIII, p. 174 (1898); Schweiz. Wochenschr. Chem. Pharm., Bd. XXXVI (1898), No. 40; Verhandl. Naturforsch.-Vers. Hamburg, 1901, Bd. II (II), p. 635. Ferner ASCHAN, Arch. Pharm., Bd. CCXLI, p. 340 (1903); GROENEWOLD, Arch. Pharm., Bd. CCXXVIII, p. 115 (1889); W. STOEDER, Chem. Centr., 1899, Bd. I, p. 691.

als ein besonderes Aloin der Zusammensetzung $C_{16}H_{18}O_7$ angesehen. Das Aloëmodin ist in fast allen Aloësorten ein Begleitstoff des Aloins; TSCHIRCH hält es für ein anderes Methyltrioxanthrachinon, als das Emodin aus Rheum und Cassia, und gibt ihm die Struktur:



Auch Emodinglykosid wurde von Aloë angegeben.

Die systematische Erforschung der Aloine durch Abbau ist noch nicht vor langer Zeit begonnen worden. OESTERLE¹⁾ erhielt bei der Einwirkung von Salzsäure auf alkoholische Aloinlösung Aloëmodin. SEEL²⁾ oxydierte Barbaloin mit Kaliumpersulfat und Schwefelsäure (CAROSCHES Reagens) und erhielt Tetraoxymethylantrachinon $C_{15}H_{10}O_6$. Eine altbekannte Reaktion ist die Bildung von Chrysamminsäure durch Einwirkung von Salpetersäure auf Aloë; diese Säure ist nach LIEBERMANN und GIESEL ein Tetranitro-Dioxyanthrachinon. Die Ansichten über die Konstitution der Aloine gehen aber weit auseinander. Während TSCHIRCH folgende Aloinstrukturformel für wahrscheinlich hält:



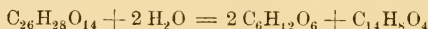
glaubt LÉGER annehmen zu dürfen, daß es sich um eine Verbindung von Methylisochrysazin mit einer Aldopentose („Aloinose“) handle, welche durch sehr lange Behandlung mit Alkohol gespalten wird. Die von BORNTRÄGER³⁾ angegebene Aloëreaktion: Durchschütteln einer alkoholischen Aloëlösung mit Benzol, Dekantieren der Benzollösung, Zusatz von etwas NH_3 zu der letzteren, worauf violettrote Färbung eintritt (statt alkoholischer Aloëlösung kann man nach TSCHIRCH auch Wasserdekot anwenden); ist nach TSCHIRCH eine Reaktion aller Methyl-Oxyanthrachinone und ist hier auf das Aloëmodin zurückzuführen. Die Reaktion von CRIPPS und DYMOND⁴⁾: Lösung eines Körnchens Aloë in konzentrierter H_2SO_4 , Zufügen von einigen Tropfen rauchender HNO_3 und Verdünnung mit Wasser, worauf eine tief orangefarbene Flüssigkeit entsteht, welche mit NH_3 weinrot wird; beruht auf der Bildung von Chrysamminsäure aus Aloin. KLUNGE Aloinprobe⁵⁾: Wässrige Aloëlösung wird bis zur Farblosigkeit verdünnt und mit etwas $CuSO_4$ oder $CuCl_2$ versetzt, sodann unter Zusatz von etwas $NaCl$ oder KBr erwärmt, worauf eine rotviolette Färbung entsteht. Nach TSCHIRCH geben nicht alle Aloine diese Probe. Auch mit $CuSO_4$ und etwas H_2O_2 tritt eine ähnliche

1) OESTERLE, Arch. Pharm., Bd. CCXXXVII, p. 81 (1899). — 2) E. SEEL, Ber. chem. Ges., Bd. XXXIII, p. 3212 (1900). Vgl. ferner OESTERLE u. A. BABEL, Schweiz. Wochenschr. Pharm., Bd. XLII, p. 329 (1904). — 3) BORNTRÄGER, Zeitschr. analyt. Chem., Bd. XIX, p. 165 (1880). Vgl. auch K. HEUBERGER, Schweiz. Wochenschr. Pharm., 1899, p. 506. — 4) CRIPPS u. DYMOND, Ber. chem. Ges., Bd. XVIII, Ref. p. 200 (1885). — 5) A. KLUNGE, Arch. Pharm., 1883 p. 363. Vgl. hierzu E. SCHÄR, Arch. Pharm., Bd. CCXXXVIII, p. 279 (1900).

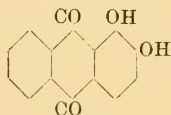
Farbenreaktion auf [HIRSCHSOHN¹⁾]. Auf Boraxzusatz fluoreszieren Aloë-lösungen (SCHOUTETENSche Reaktion).

Umwandlungsprodukte der Aloine, auch von Emodin, sind die „Nigrine“ [TSCHIRCH und PEDERSEN²⁾]. Alonigrin soll der Formel $C_{22}H_{18}O_8$ entsprechen; es enthält noch den intakten Anthrazenkern.

Oxyanthrachinonderivate von Rubiaceen; Gruppe der Alizaringlykoside. Der am längsten bekannte Farbstoff dieser Gruppe, das Alizarin, wurde 1826 durch COLIN und ROBIQUET³⁾ im Rhizom der *Rubia tinctorum* aufgefunden und benannt; Alizarin ist darin zum größten Teile in Glykosidform vorliegend: Rubierythrinsäure oder Rubiansäure, 1851 gleichzeitig durch ROCHLEDER⁴⁾ und SCHUNCK⁵⁾ isoliert. Der letztgenannte Forscher konstatierte auch das auf das Glykosid wirksame Enzym der Krappwurzel, von dem er übrigens außerdem behauptete, daß es aus Zucker CO_2 und Alkohol bilde: Erythrozym oder Rubiase. Rubierythrinsäure ist eine Disaccharidalizarinverbindung, spaltbar nach der Gleichung:



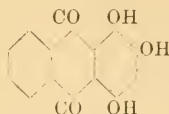
Es entsteht bei der Hydrolyse nur Traubenzucker. Ob es sich um einen Maltoserest handelt, ist nicht entschieden. Zu untersuchen ist noch, ob andere glykosidspaltende Enzyme auf Rubierythrinsäure einwirken. Das Alizarin selbst wurde durch GRAEBE und LIEBERMANN als Anthrazenderivat erkannt, und kurze Zeit darauf aus Anthrazen in einer glänzenden Weise synthetisch dargestellt (1869)⁶⁾. Anthrazen gibt bei der Oxydation Anthrachinon. Aus letzterem wurde Bibrouanthrachinon dargestellt, welches bei Verseifung mit konzentrierter KOH bei 170° Dioxyanthrachinon oder Alizarin gibt. Die OH-Gruppen im Alizarin müssen benachbart stehen, weil das Alizarin bei der Oxydation Phthalsäure gibt. Alizarin ist demnach:



RUNGE⁷⁾ beschrieb 1835 den zweiten, ebenfalls schon von COLIN und ROBIQUET beobachteten Krappfarbstoff, den „Krapppurpur“, genauer. Auch das Purpurin (SCHUNCK nannte es Verantiu) kommt in dem Rubiarhizom als Glykosid vor, doch kennt man letzteres noch nicht, da es sehr leicht zersetzlich ist. Purpurin kann durch seine Löslichkeit

1) E. HIRSCHSOHN, Just bot. Jahresber., 1901, Bd. II, p. 55. Vgl. auch die Reaktion von ROSSEL, Compt. rend., Tome LV, p. 346 (1903). — 2) TSCHIRCH u. PEDERSEN, Arch. Pharm., Bd. CCXXXVI, p. 200 (1898). — 3) COLIN u. ROBIQUET, Ann. chim. phys. (2), Tome XXXIV, p. 225 (1827); KUHLEMAN, ibid., Tome XXIV, p. 225 (1823); ZENNECK, Pogg. Ann., Bd. XIII, p. 261 (1828); GAULTIER DE CLAUDRY, Ann. chim. phys. (2), Tome XLVIII, p. 69 (1831); DECAISNE, Journ. prakt. Chem., Bd. XV, p. 393 (1838); HIGGIN, ibid., Bd. XLVI, p. 1 (1849). — 4) ROCHLEDER, Lieb. Ann., Bd. LXXX, p. 321 (1851); Bd. LXXXII, p. 205 (1852). — 5) E. SCHUNCK, Lieb. Ann., Bd. LXXXI, p. 336 (1852); Bd. LXXXVII, p. 350 (1853); Journ. prakt. Chem., Bd. XLVIII, p. 299 (1849); Bd. XLV, p. 286 (1848); Bd. XLII, p. 13 (1847); Lieb. Ann., Bd. LXVI, p. 174 (1848). — 6) GRAEBE u. LIEBERMANN, Ber. chem. Ges., Bd. II, p. 332 (1869). — 7) RUNGE, Ann. chim. phys. (2), Tome LXIII, p. 282 (1836); ROBIQUET, ibid., Tome L, p. 163 (1832); Bd. LVII, p. 70 (1834); J. WOLFF u. STRECKER, Lieb. Ann., Bd. LXXV, p. 1 (1850).

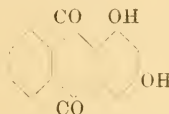
in heißer Alaunlösung vom Alizarin getrennt werden. Seine Zusammensetzung ist $C_{14}H_{18}O_5$. Schon GRAEBE und LIEBERMANN¹⁾ gelang es, das Alizarin durch Oxydation in Purpurin überzuführen. Es ist ein Trioxyanthrachinon der Struktur:



Auch andere Rubiaarten enthalten in ihrem Rhizom Purpurin: *R. sikkimensis* nach PERKIN und HUMMEL²⁾; *R. Munjista* nach STENHOUSE³⁾.

Das aus der Krappwurzel bereitete Purpurin des Handels enthält auch Purpurinkarbonsäure⁴⁾.

Purpuroxanthin, von SCHÜTZENBERGER und SCHIFFERT⁵⁾ im rohen Handelspurpurin gefunden, auch in *Rubia sikkimensis* durch PERKIN und HUMMEL⁶⁾ nachgewiesen, ist ein gelbgefärbtes Isomeres von Alizarin. Es wird auch durch Reduktion der Purpurinkarbonsäure erhalten [ROSENSTIEHL⁷⁾] und ist deswegen als Meta-Dioxyanthrachinon:



aufzufassen. Bei der Oxydation gibt es Purpurinsäure. Synthetisch wurde es durch Kondensation von *m*-Dioxybenzoesäure mit Benzoesäure dargestellt [NOAH, SCHUNCK und RÖMER⁸⁾]. Ob es in Glykosidform in der Pflanze präformiert ist, ist nicht bekannt.

Purpuroxanthinkarbonsäure ist beobachtet im ostindischen Krapp, *Rubia Munjista* (= *R. cordifolia* L.) und *R. sikkimensis*. Das Glykosid Munjistin, welches in der erstgenannten Art die Rubierythrin säure vertritt, ist Purpuroxanthinsäuredextroseester [SCHUNCK und RÖMER⁹⁾]. Auch im Handelspurpurin wurde die Purpuroxanthinkarbonsäure $C_{15}H_8O_6$ oder $C_{14}H_7O_4 \cdot COOH$ nachgewiesen; sie zerfällt über 200° in Kohlensäure und Purpuroxanthin. Ihr Glykosid ist kristallisierbar.

Rubiadin im Krapp als Glykosid $C_{21}H_{20}O_9$ vorkommend [SCHUNCK und MARCHLEWSKI¹⁰⁾] ist Methylpurpuroxanthin $C_{13}H_{10}O_4$; die Methylgruppe ist in demselben Ringe anzunehmen, welcher die zwei OH-Gruppen enthält. Purpuroxanthinkarbonsäure kann als Oxydationsprodukt des Rubiadin angesehen werden:

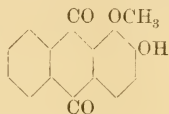
1) GRAEBE u. LIEBERMANN, Ber. chem. Ges., Bd. III, p. 636 (1870). — 2) PERKIN u. HUMMEL, Journ. chem. soc., 1893, Bd. I, p. 1157. — 3) STENHOUSE, Lieb. Ann., Bd. CXXX, p. 325. — 4) SCHÜTZENBERGER u. SCHIFFERT, Bull. soc. chim. (2), Tome IV, p. 13; LIEBERMANN u. PLATH, Ber. chem. Ges., Bd. X, p. 1618 (1877); A. ROSENSTIEHL, Ann. chim. phys. (5), Tome XIII, p. 148 (1878); SCHUNCK u. RÖMER, Ber. chem. Ges., Bd. X, p. 175, 550 (1877). — 5) SCHÜTZENBERGER, l. c. — 6) PERKIN u. HUMMEL, l. c. — 7) ROSENSTIEHL, Ann. chim. phys. (5), Tome XVIII, p. 224 (1879). — 8) E. NOAH, Ber. chem. Ges., Bd. XIX, p. 332 (1886); SCHUNCK u. RÖMER, ibid., Bd. XI, p. 969 (1878). — 9) SCHUNCK u. RÖMER, Ber. chem. Ges., Bd. X, p. 790 (1877); STENHOUSE, Lieb. Ann., Bd. CXXX, p. 325. — 10) SCHUNCK u. MARCHLEWSKI, Journ. chem. soc., 1893, Bd. I, p. 969, 1137.



Es ist synthetisch aus p-Methylbenzoëssäure und m-Dioxybenzoëssäure darstellbar. Der Zucker des natürlichen Rubiadinglykosides ist Traubenzucker.

ROCHLEDERS¹⁾ „Isalizarin“ und „Hydrisalizarin“ sind wohl mit diesen gelben Krappfarbstoffen identisch.

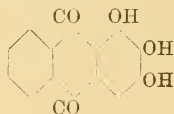
Die Rhizome von *Oldenlandia umbellata* (Rubiaceae) [„Chay-Wurzel“] führen nach PERKIN und HUMMEL²⁾ außer Rubierythrinsäure, Alizarin, Alizarinmonomethyläther noch Meta-Hydroxyanthrachinon, ferner einen Hystazarinmonomethyläther $C_{15}H_{10}O_4$, und sodann sämtliche drei Anthragalloldimethyläther $C_{16}H_{12}O_5$. Der Alizarinmethyläther aus *Oldenlandia* muß nach PERKIN die Struktur



haben, ist eine α -Verbindung. Hystazarin ist das 2,3-Dioxyanthrachinon:



Anthragallol ist 1, 2, 3-Trioxyanthrachinon:



Die Alkannafarbstoffe. Aus der Wurzel der *Alkanna tinctoria* Tausch. wurde zuerst von PELLETIER³⁾ ein roter Farbstoff als „Anchusasäure“ isoliert. LIEBERMANN und RÖMER⁴⁾ zeigten, daß das Alkannapigment bei der Oxydation mit Chromsäure Anthrachinon, und dessen Methylderivat und Karbonsäure gibt, und schrieben ihm die Formel $C_{15}H_{12}O_4$ oder $C_{15}H_{14}O_4$ zu. CARNELUTTI und NASINI⁵⁾ nahmen Beziehungen zum Santalin an. Neuerdings will GAWALOWSKI⁶⁾ zwei Alkannafarbstoffe unterscheiden: die benzinlösliche Anchusasäure $C_{30}H_{39}O_7$ und die Alkannasäure ($C_{15}H_{13}O_4$)₂; die letztere läßt sich in Anchusasäure überführen. Näheres ist über diese Anthrazenderivate nicht bekannt. Übrigens sind ähnliche Pigmente bei Boragaceen recht verbreitet. VOGTHERR, wie NORTON⁷⁾ gaben dergleichen Stoffe an von *Echium*, *Eritrichium*, *Krynitzkia*, *Lithospermum*, *Plagiobothrys*, *Onosma*, *Macrotomia* (*M. cephalotes* DC., die „syrische Alkanna“) und Alkanna-

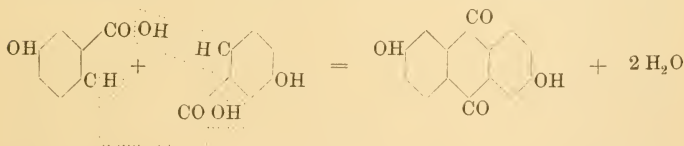
1) ROCHLEDER, Ber. chem. Ges., Bd. III, p. 292 (1870). — 2) PERKIN u. HUMMEL, Journ. chem. soc., 1895, Bd. I, p. 817; Chem. News, Vol. LXXII, p. 57. — 3) PELLETIER, Ann. chim. phys. (2), Tome LI, p. 191 (1832). — 4) C. LIEBERMANN u. RÖMER, Ber. chem. Ges., Bd. XX, p. 2428 (1887). — 5) G. CARNELUTTI u. NASINI, Ber. chem. Ges., Bd. XIII, p. 1514 (1880). — 6) A. GAWALOWSKI, Chem. Centr., 1902, Bd. II, p. 1001; 1903, Bd. I, p. 1041. — 7) M. VOGTHERR, Pharm. Centralhalle, Bd. XXXVII, p. 148 (1896); J. B. NORTON, Amer. Journ. Pharm., Vol. LXX, p. 346 (1898).

arten. Auch der rote Farbstoff von *Lithospermum erythrorrhizum* („Tokiopurpur“), welcher nach KUHARA¹⁾ der Formel $C_{20}H_{30}O_{10}$ entspricht, gehört hierher.

Das Ventilagin, ein roter harziger Farbstoff aus der Wurzelrinde von *Ventilago Madraspatana*, ist nach PERKIN und HUMMEL²⁾ mit Alkannin verwandt, vielleicht ein Dioxyalkannin $C_{15}H_{14}O_6$, und ist als methyliertes Anthrachinonderivat aufzufassen.

Bei der Identifizierung von Anthrachinonderivaten spielt der Nachweis des Anthrachinons eine wichtige Rolle. CLAUS³⁾ rät hierzu, die Substanzprobe in Natriumamalgam zu bringen und mit absolutem Äther zu übergießen. Die Chinonkristalle verwandeln sich beim Schütteln in braunschwarze glänzende Flitterchen. Setzt man einen Tropfen Wasser zu dem Äther und bewegt die Flüssigkeit, so entsteht um das Natriumamalgam eine prachtvoll rote Färbung, die in Berührung mit Luft sofort verschwindet. Wendet man statt Äther absoluten Alkohol an, so entsteht an der Berührungsstelle von Amalgam und Alkohol eine dunkelgrüne Zone, die bei leichtem Schütteln die Flüssigkeit schön grün färbt, und bei Berührung mit Luft verschwindet. Enthielt der Alkohol eine Spur Wasser, so tritt Rotfärbung ein.

Soweit bekannt, sind die Anthrazenderivate stets im Zellsafte gelöst, so im Rubiarhizom, auch in den Aloëblättern, und kaum jemals in Sekretbehältern oder in den Zellmembranen oder als feste Ausscheidungen vorhanden. Über ihre Entstehung im Stoffwechsel kann man sich die Vorstellung machen, daß sie durch Kondensation methylierter oder nicht methylierter Oxybenzoesäure oder anderer aromatischen Säuren mit Benzoesäure zustande kommen. Besonders leicht ausführbar ist die Kondensation von m-Oxybenzoesäure zu Oxyanthrachinon:



Es bleibt noch zu untersuchen, ob die m-Oxysäuren in der natürlichen Synthese der Anthrachinonderivate eine Rolle spielen.

Zweiundfünfzigstes Kapitel: Omnizellulär vorkommende cyklische Kohlenstoffverbindungen.

§ 1.

Einleitung.

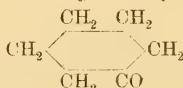
Von zyklischen Kohlenstoffverbindungen treten die Substanzen mit 5- oder 6-gliedrigen Ringen, namentlich aber die letzteren als Derivate

1) M. KUHARA, Ber. chem. Ges., Bd. XI, p. 2146 (1878). — 2) PERKIN u. HUMMEL, Journ. chem. soc., Vol. LXV, p. 923 (1894). — 3) A. CLAUS, Ber. chem. Ges., Bd. X, p. 925 (1877).

des Benzols und des hydrierten Benzolringes, im Pflanzenreiche überaus häufig und in überaus mannigfaltigen Erscheinungen auf. Da die fünfgliedrigen zyklischen Verbindungen nur der Gruppe des Pyrrol und Pyrrolidin angehören, die als Stammsubstanzen von Alkaloiden bereits an früherer Stelle ihre Behandlung erfuhren, und die stickstoffhaltigen und sauerstoffhaltigen heterocyklischen Substanzen gleichfalls einen anderen Ort in unserem System erhielten, verbleiben uns hier nur die Benzol- und Hydrobenzolderivate zur gemeinsamen Darstellung.

Gewöhnlich pflegt man die Abkömmlinge des Benzols, welche im pflanzlichen Stoffwechsel in Erscheinung treten, als Abbauprodukte der sich in der Lebenstätigkeit abspielenden chemischen Prozesse anzusehen, für zahlreiche Fälle gewiß mit Recht, doch wäre es fehlerhaft, diesen Gesichtspunkt als allgemein für die Benzolderivate des pflanzlichen Organismus festzuhalten. Chemische Gründe legen es vielfach nahe, Substanzen mit Kohlenstoffringschließung als nicht mehr reaktionsfähige Abbauprodukte anzusehen. Speziell der Benzolring ist ein sehr fest gefügter Komplex und zeigt, wie V. MEYER¹⁾ sagt, „eine unüberwindliche Neigung sich zu erhalten“. Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung wirkt auf den Ring nicht ein; die Seitenketten werden leicht oxydiert, im Benzolkern geschieht keine Veränderung. Ja selbst in der Kalischmelze bleibt der Benzolring erhalten, was in der organisch-chemischen Praxis oft benutzt wird, um die Stammgruppen verschiedener Verbindungen als Phenole oder Phenolsäuren nachzuweisen. Salpetersäure führt Benzolderivate in Nitroverbindungen über, ohne den Ring anzugreifen, während offene Kohlenstoffketten weitgehend oxydiert werden. Diese Schwierigkeiten, welche der Abbau durch Oxydation beim Benzolring erfährt, sind gewiß auch für die biologischen Oxydationen maßgebend, und deswegen mögen die karbozyklischen Verbindungen im abbauenden Stoffwechsel vorwiegend erhalten bleiben.

Daß aber der Benzolring durch die chemischen Mittel des Pflanzenorganismus in verschiedenen Fällen gesprengt werden kann, lehren uns einige physiologische Erfahrungen. Vor allem konnte festgestellt werden, daß für Schimmelpilze (*Aspergillus niger*) eine Reihe aromatischer Substanzen zugleich als C- und N-Quelle fungieren können. Nach eigenen Versuchen²⁾ wirkt z. B. Para-Oxybenzoësäure in Form ihres Ammonsalzes relativ gut als Nährstoffquelle, noch besser Gallussäure (Trioxycarbonsäure). Wichtig ist, daß die Hydrobenzolderivate viel besser als Nährstoffe taugen als die Benzolabkömmlinge selbst, und verschiedene Hydrophenole und Hydrophenolsäuren sehen wir wie Chinasäure oder Quercit als treffliche Kohlenstoffquellen für verschiedene Pilze fungieren. Man kann daraus schließen, daß der Spaltung von Benzolderivaten im Stoffwechsel wohl eine partielle Hydrierung vorausgehen mag, und hydrierte Benzolderivate leichter spaltbar sind als nicht hydrierte karbozyklische Verbindungen. Es sei auch daran erinnert, daß DRECHSEL³⁾ vor längerer Zeit Phenol mit Wechselströmen zersetzte und hierbei fand, daß Hydrierung mit Bildung von Hydrophenoketon



1) V. MEYER, Ber. chem. Ges., Bd. XXIII, p. 580 (1890). — 2) CZAPEK, Hofmeisters Beitr. z. chem. Phys., Bd. III, p. 53 (1902). — 3) E. DRECHSEL, Journ. prakt. Chem., Bd. XXXVIII, p. 65 (1888).

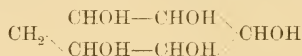
eintrat und Capronsäure und andere Fettsäuren entstanden. Ob die äußerliche Ähnlichkeit dieser Spaltungen mit biochemischen Ringspaltungen wirklich tieferliegende Ursachen besitzt, weiß man nicht, da die interessanten Versuche DRECHSELS seither leider nicht mehr aufgenommen wurden. Es verschwindet im Stoffwechsel, wie mich meine Erfahrungen an der Tyrosinspaltung in Wurzeln vermuten lassen, auch die aus dem Tyrosin entstehende Homogentisinsäure vollständig und wird bis zu CO_2 und H_2O abgebaut. Diese Beispiele von totaler Verarbeitung aromatischer Verbindungen werden sich in Zukunft jedenfalls noch mehren. Deshalb erscheint es geboten, aus dem Erhaltenbleiben von Benzolderivaten im destruktiven Stoffwechsel nicht glattweg zu schließen, daß ein physiologischer Abbau dieser Stoffe unmöglich ist, sondern sich stets zu vergegenwärtigen, daß die Eigenart der Regulierung der chemischen Prozesse im Organismus entscheidet, ob Abbau stattfindet oder nicht, und auch Substanzen, deren Weiterverarbeitung durch die chemischen Mittel der Zelle möglich ist, ja eventuell unter anderen Lebensbedingungen tatsächlich stattfindet, aus physiologischen Gründen unersetzt abgelagert werden.

Die aromatischen Verbindungen des Pflanzenorganismus sind größtenteils enorm kohlenstoffreiche (80 Proz. und mehr C) und sauerstoffarme oder sauerstoffreiche Substanzen; für viele von ihnen ist es daher ganz ausgeschlossen, daß sie aus oxydativen Spaltungen hervorgehen, viele mögen höchstens nicht weiter oxydierbare Bruchstücke von partiell oxydablen Stoffen darstellen. Im Verfolge dieser Überlegungen mag es auch bemerkenswert erscheinen, daß im Tierkörper die meisten der pflanzlichen Benzolderivate nie gebildet werden. Die Annahme, daß viele Benzolderivate, die in der Pflanze entstehen, Substanzen sind, in denen der schwierig zu verarbeitende Überschuß des assimilierten Kohlenstoffes als Exkret abgelagert wird, hat daher manches für sich. Doch wäre es nicht richtig, einseitig die Zuckersynthese in ursächlichen Zusammenhang mit der Bildung karbozyklischer Substanzen in der Pflanze zu setzen. Wir kennen im Tyrosin, Phenylalanin, in der Skatolaminoessigsäure aromatische Spaltungsprodukte der Eiweißstoffe, welche sehr leicht in N-freie Benzolabkömmlinge übergehen, von welchen die Homogentisinsäure, das Homologon der Hydrochinonkarbonsäure (Gentisinsäure) am besten bekannt ist. Vielleicht ist es kein Zufall, daß zahlreiche aromatische Verbindungen im Organismus gefunden wurden, welche eine dreigliedrige Seitenkette wie das Tyrosin besitzen, und übrigens wissen wir auch von einem Methyltyrosinvorkommen in Baumrinden, offenbar als Stoffwechselendprodukt. Für die Phenolschwefelsäuren, die im Harn zur Abscheidung gelangen, wies BAUMANN überzeugend den Zusammenhang mit dem Tyrosin des Tierkörpers nach. Für das im Pflanzenorganismus hier und da in kleiner Menge auftretende Phenol gilt möglicherweise derselbe Konnex. Es wäre zu weitläufig, und würde zu bestimmten Folgerungen nach dem heutigen Stande der Biochemie noch kaum führen können, wenn hier eine Diskussion über die zahlreichen Möglichkeiten der Entstehung von Benzolderivaten aus offenen Kohlenstoffketten in extenso angeschlossen würde, zumal eine derartige Übersicht heute kaum andere Gesichtspunkte entwickeln könnte, als man sie in den Handbüchern der organischen Chemie dargelegt findet.

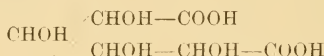
Nur wenige Fälle seien kurz hervorgehoben. Zuerst die Beobachtung von HOPPE-SEYLER¹⁾, daß beim Erhitzen von Zuckerarten oder Poly-

1) F. HOPPE-SEYLER, Ber. chem. Ges., Bd. IV, p. 15 (1870).

sacchariden auf 280° im geschlossenen Rohr neben Kohlensäure konstant kleine Mengen von Brenzkatechin und Protokatechusäure entstehen. Der Mechanismus dieser wichtigen Reaktion ist heute noch ebenso unbekannt, wie die Frage, ob diese Reaktion auch unter anderen Bedingungen, die im Organismus realisierbar sind, möglich sei, noch als unentschieden gelten muß. Bemerkenswert ist sodann, daß der Quercit, ein natürlich vorkommendes Pentaoxy-Hexahydrobenzol:



bei der Oxydation Schleimsäure liefert, welche auch aus d-Galaktose durch Oxydation entsteht:



Wie leicht aber auf ganz anderem Wege Ringschließung bei aliphatischen Stoffen des Pflanzenorganismus erfolgt, lehrt das schöne von TIEMANN und SEMMLER klargelegte Beispiel des Citral, welches bei Behandlung mit KHSO_4 unter Ringschluß in Cymol übergeht.

Für die Ansicht, daß eine reichliche Versorgung mit Kohlenstoffverbindungen und der an eine solche angepaßte Stoffwechsel, wie er sich bei den grünen CO_2 assimilierenden Pflanzen findet, eine günstige Vorbedingung für die Entstehung aromatischer Verbindungen schafft, mag das relative Zurücktreten der Benzolderivate in saprophytischen Pilzen geltend gemacht werden, während in den mit assimilierenden Algenzellen ausgerüsteten Flechten viele Benzolderivate beobachtet werden; ferner das Zurücktreten aromatischer Verbindungen bei phanerogamen Parasiten und Saprophyten, deren Zellhautgerüst aus ähnlichen Gründen weniger massig ausgebildet erscheint; endlich die reichliche Produktion aromatischer Stoffe bei vielen Sonnenpflanzen im Gegensatze zu schattenliebenden Gewächsen.

Vom biologischen Standpunkte, welcher vielleicht auch biochemische Gesichtspunkte eröffnen kann, mag man zwei große Gruppen von Benzolderivaten unter den Stoffen des pflanzlichen Organismus unterscheiden. Die erste Gruppe umfaßt Substanzen, welche in lebenden Geweben diffus, gelöst oder in Tröpfchen suspendiert, in Plasma oder Zellsaft vorkommen; es sind dies Phenole, Phenolsäuren, Alkoholsäuren der verschiedensten Art, mit Einschluß der sogenannten „Gerbstoffe“ der Rinden und anderer Organe. Ich fasse diese Substanzen als omnizelluläre, ubiquitäre oder diffus verbreitete Benzolderivate zusammen. Dies sind nie Kohlenwasserstoffe, meist phenolartige Stoffe, entweder selbst in Wasser löslich oder als wasserlösliche Glykoside vorkommend. Die zweite Gruppe von Benzolderivaten wird stets in besonderen Sekretzellen oder größeren Sekretlücken, Kanälen, oder auch in Milchsaffbehältern im Innern oder schließlich durch äußere Drüsen auf der Oberfläche der Pflanzen abgelagert. Diese Substanzen seien als Benzolderivate idioblastären Vorkommens den ersteren gegenübergestellt. Sie sind fast stets wasserunlöslich, sehr sauerstoffarm oder O-frei. Hierher zählt die Gruppe der Terpene, viele Säuren, Alkohole, Aldehyde. Die Scheidung beider Gruppen ist nicht so scharf, als daß nicht manche Substanzen sowohl omnizellulär als idioblastär vorkommen könnten. Immerhin trifft aber die gegebene Unterscheidung in der größten Mehrzahl der Fälle zu.

§ 2.

Omnizellulär verbreitete Benzolderivate: ein- und mehrwertige Phenole.

Hydroxyderivate des Benzols oder Phenole sind sehr häufige Stoffwechselprodukte, besonders mehrwertige Phenole. Der chemische Charakter von Phenolen ist bekanntlich weit verschieden von aliphatischen primären, sekundären und tertiären Alkoholen; sie bilden beständige Alkaliverbindungen, sind nicht leicht zu verestern, sie bilden mit HNO_2 Nitrosoderivate, welche durch konz. H_2SO_4 leicht zu dunkelblauen Farbstoffen nicht näher bekannter Natur („Dichroine“) kondensiert werden: Phenolreaktion von LIEBERMANN¹⁾. Dieser Reaktion stehen nahe die von PLUGGE²⁾ angegebene Phenolprobe mit HNO_2 haltigem $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, sowie die bekannte Probe von LASSAIGNE-MILLON; bezüglich der letzteren hat NASSE³⁾ gezeigt, daß alle einwertigen Phenole Rotfärbung mit $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + \text{HgNO}_3 + \text{HNO}_2$ geben. Häufig geben Phenole mit Eisenchlorid Farbenreaktionen (grün oder blau). Auch Furfurol + HCl gibt bei mehreren Phenolen eine blaue Reaktion [BAEYER⁴⁾]. Über mikrochemische Erkennungsmerkmale von Phenolen hat BEHRENS⁵⁾ Angaben geliefert. Zur quantitativen Bestimmung der einwertigen Phenole wird die Überführung in Tribromphenol oder auch Tri-Jodphenol benutzt. Die einschlägigen Methoden hat FRERICHS⁶⁾ zusammenfassend dargestellt. Zur Abtrennung von Phenolen aus Gemischen von Pflanzenstoffen (ätherischen Ölen) sind die Angaben von KREMERS und SCHNEIDER⁷⁾ zu vergleichen.

Über die Entstehung von Phenolen im Pflanzenorganismus ist noch nicht viel bekannt. Im Tierkörper entstehen Phenole leicht aus zugeführten Benzolkohlenwasserstoffen und werden als Phenolschwefelsäuren ausgeschieden. Umgekehrt dürften wohl in der Pflanze manche Benzolkohlenwasserstoffe durch Reduktion von Phenolen entstehen. Viele aromatische Säuren gehen sehr leicht unter Kohlensäureabspaltung in Phenole über. So liefert Orcinkarbonsäure schon beim Kochen mit Wasser Orcin. Man darf annehmen, daß solche Reaktionen in beiden Richtungen im Organismus nicht selten vollzogen werden. Ob die bekannte REIMERSche Synthese von Aldehyden⁸⁾ aus Phenolen durch Alkali und Chloroform, und die entsprechende Synthese von Phenolkarbonsäuren durch Anwendung von Tetrachlorkohlenstoff statt Chloroform eine biochemische Bedeutung hat, ist nicht sichergestellt.

Das Phenol oder Karbolsäure, entdeckt 1834 durch RUNGE, kommt in sehr kleinen Mengen nach GRIFFITHS⁹⁾ in Stamm, Nadeln und Zapfen von *Pinus silvestris* vor, aus denen es durch Digestion mit Wasser bei 80°C gewonnen wurde.

1) C. LIEBERMANN, Ber. chem. Ges., Bd. VII, p. 1098 (1874). — 2) PLUGGE, Zeitschr. analyt. Chem., Bd. XI, p. 173 (1872); Bd. XIV, p. 13 (1875); Arch. Pharm., Bd. CCXXVIII, p. 9 (1889). — 3) O. NASSE, Ber. naturforsch. Ges. Halle, 1879. Vgl. auch NICKEL, Farbenreaktionen der Kohlenstoffverbindungen, 2. Aufl., p. 5 (1890). — 4) A. V. BAEYER, Ber. chem. Ges., Bd. V, p. 25 (1872). — 5) H. BEHRENS, Zeitschr. analyt. Chem., Bd. XLII, p. 141 (1903). — 6) G. FRERICHS, Chem. Centr., 1896, Bd. II, p. 214. — 7) E. KREMERS u. O. SCHREINER, Chem. Centr., 1897, Bd. II, p. 147. — 8) REIMER, Ber. chem. Ges., Bd. IX, p. 423 (1876). — 9) A. B. GRIFFITHS, Chem. News, Vol. XLIX, p. 95; Ber. chem. Ges., Bd. XVII, Ref. p. 171 (1884).

Ältere Stammteile	enthielten	0,1221 Proz.
Jüngere	„	0,0654 „
Blätter je nach Alter		0,0936–0,0315 Proz.
Zapfen		0,0773–0,0293 „

Näheres hierüber ist nicht bekannt.

Die homologen Phenole sind bei Phanerogamen nativ noch nicht gefunden. Daß p-Kresol als Abbauprodukt des Tyrosins bei der Eiweiß-fäulnis, und zwar anaërob oder bei Fäulnis unter nicht zu reichlichem Luftzutritt entsteht, wurde schon mehrfach erwähnt.

Viel häufiger als die einwertigen Phenole sind bereits die zweiwertigen Phenole als Produkte des pflanzlichen Stoffwechsels zu verzeichnen. Dies sind:

o-Dioxybenzol:
Brenzkatechin
(Pyrokatechol)



p-Dioxybenzol:
Hydrochinon



m-Dioxybenzol
Resorcin
(Resorcinol)



Natives Vorkommen von Brenzkatechin findet sich mehrfach angegeben. Nach FLÜCKIGERS (nicht unbestrittener) Meinung ist es im Kino vorgebildet. GORUP BESANEZ¹⁾ konstatierte es in sehr kleiner Menge in den grünen Blättern und im Saft der Beeren von *Ampelopsis quinquefolia*, KRAUS in herbstlich gefärbten *Aesculus*blättern; doch wurde die Richtigkeit dieser Angaben von PREUSSE²⁾ bezweifelt. LIPPMANN³⁾ fand im Rübenrohrzucker Brenzkatechin. Von großem Interesse ist der Nachweis von Brenzkatechin in verschiedenen *Salix*arten durch WEEVERS⁴⁾, woselbst es in genetischen Beziehungen zum Salizylalkohol zu stehen scheint. Welche chemischen Veränderungen zur Bildung von Brenzkatechin aus Salizylalkohol führen, ist aber noch nicht klargelegt. WEEVERS wies darauf hin, daß das Schwarzfärben absterbender Pflanzenteile öfters auf einer Oxydation des Brenzkatechins unter Mitwirkung einer Oxydase beruhen mag. Sehr häufig wird Brenzkatechin als Zersetzungsprodukt aromatischer Pflanzenstoffe erhalten, selbst (wie erwähnt) aus Zucker; und BÖRNSTEIN⁵⁾ konnte selbst noch aus den pflanzlichen Resten der Steinkohle Brenzkatechin gewinnen.

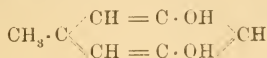
Brenzkatechin ist in kaltem Benzol löslich, durch Bleiacetat fällbar, reduziert $\text{AgNO}_3 + \text{NH}_3$ in der Kälte, FEHLINGS Lösung beim Kochen; Eisenchlorid färbt Brenzkatechinlösungen grün, und bei Zusatz von etwas Na_2CO_3 schlägt die Farbe nach Violettrot um. Da es aus der o-Dioxybenzoësäure (Protokatechusäure) durch CO_2 -Abspaltung zu erhalten ist, mag es bei Spaltungsvorgängen öfter aus dieser Säure entstehen.

Methyl-Brenzkatechin oder Guajakol ist im Buchenholzteer-Kreosot nachgewiesen. Dimethyl-Brenzkatechin oder Veratrol hat VERMERSCH⁶⁾

1) V. GORUP BESANEZ, Ber. chem. Ges., Bd. IV, p. 905 (1871); Sitz.-Ber. med.-phys. Soc. Erlangen, 1873. — 2) C. PREUSSE, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. II, p. 324 (1878). — 3) LIPPMANN, Ber. chem. Ges., Bd. XX, p. 3298 (1887). — 4) TH. WEEVERS, Jahrb. wiss. Bot., Bd. XXXIX, p. 229 (1903). — 5) BÖRNSTEIN, Ber. chem. Ges., Bd. XXXV, p. 4324 (1902). — 6) VERMERSCH, Rep. de Pharm., 1895, p. 387; Just bot. Jahresber., 1895, Bd. II, p. 379.

aus den Samen von *Sabadilla officinalis* erhalten, offenbar sekundär aus der dort vorkommenden Dimethylprotokatechusäure (Verarumsäure) gebildet.

Resorecin, ein häufiges Produkt der Kalischmelze verschiedener Pflanzenstoffe, ist nativ noch nirgends gefunden. Doch ist sein Homologes, das Orcin



als Spaltungsprodukt der Orcinkarbonsäure oder Orsellinsäure in verschiedenen Flechten in kleiner Menge öfters nativ vorhanden. Auch andere Homologe dürften sich noch nachweisen lassen.

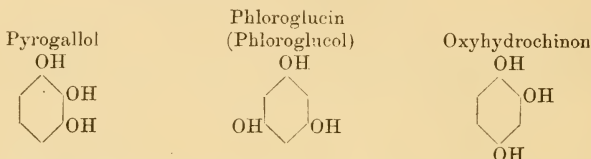
Hydrochinon kennt man als Glykosid: Arbutin von zahlreichen Pflanzen, doch gab HESSE¹⁾ auch freies Hydrochinon von den Blüten der *Protea mellifera* (2—5 Proz.) an, und nach RIVIÈRE und BAILHACHE²⁾ kommt Hydrochinon in den Blattknospen von *Pirus communis* vor. Das Arbutin wurde 1852 durch KAWALIER³⁾ zuerst aus den Blättern von *Aretostaphylos uva ursi* dargestellt, und ist besonders bei den Ericaceen und nahestehenden Gruppen recht verbreitet; z. B. in *Gaultheria procumbens* [DROELLE⁴⁾], in verschiedenen Pirolaceen [SMITH⁵⁾], in *Kalmia latifolia* und *angustifolia* [KENNEDY, DEIBERT⁶⁾]. Für *Vaccinium Vitis Idaea* ist durch KANGER⁷⁾ und KARGES⁸⁾ neben Arbutin auch freies Hydrochinon in Blättern und Blüten nachgewiesen. Das „Vacciniin“ [CLAASSEN⁹⁾], sowie das „Oxycoccin“ desselben Autors sind offenbar mit Arbutin identisch. Eine Zusammenfassung der Kenntnisse über Arbutin gab VULPIUS¹⁰⁾. Nach einem auf Arbutin wirksamen Enzym in den genannten Pflanzen dürfte wohl noch mit Erfolg nachzusuchen sein. Emulsin spaltet das Glykosid. Daß der Arbutinpaarling Hydrochinon ist, erkannte zuerst STRECKER¹¹⁾. Arbutin gibt mit Phosphormolybdänsäure und Ammoniak Blaufärbung: Reaktion von JUNG-MANN. Die Zusammensetzung von Arbutin ist C₁₂H₁₆O₇. Es gibt eine blaue Eisenreaktion.

Methylarbutin wies zuerst SCHIFF¹²⁾ als Begleiter des Arbutins in den Erikaceen nach, nachdem schon HLASIWETZ und HABERMANN¹³⁾ das Vorkommen von Methylhydrochinon in kleiner Menge unter den Spaltungsprodukten von Arbutinpräparaten nachgewiesen hatten. Synthetisch ist Methylarbutin sowohl von Arbutin aus als von Methylhydrochinon aus zugänglich.

1) O. HESSE, Lieb. Ann., Bd. CCXC, p. 317 (1896). — 2) G. RIVIÈRE u. G. BAILHACHE, Compt. rend., Tome CXXXIX, p. 81 (1904). — 3) KAWALIER, Lieb. Ann., Bd. LXXXII, p. 241 (1852); Bd. LXXXIV, p. 356 (1852). — 4) F. DROELLE, Amer. journ. pharm. (4), Vol. XVIII, p. 229 (1887). — 5) E. N. SMITH, ibid. (4), Vol. XI, p. 549 (1881). — 6) KENNEDY, ibid., 1875, p. 5; DEIBERT, ibid., 1886. — 7) A. KANGER, Arch. exp. Path., Bd. L, p. 46 (1903). — 8) M. KARGES, Dissert. Dorpat, 1902; Just bot. Jahresber., 1902, Bd. II, p. 32. — 9) CLAASSEN, Chem. News, Vol. LII, p. 78 (1885); Amer. journ. pharm., 1886, p. 321. — 10) G. VULPIUS, Arch. Pharm., Bd. CCXXIII, p. 432 (1885). Ferner ZWENGER u. HIMMELMANN, Lieb. Ann., Bd. CXXIX, p. 203; MATSCH, Amer. journ. pharm., Vol. XLVI, p. 314 (1874). — 11) STRECKER, Lieb. Ann., Bd. CVII, p. 228; Bd. CXVIII, p. 292. — 12) SCHIFF, Lieb. Ann., Bd. CCVI, p. 159 (1881); Bd. CCXXI, p. 365 (1883); Ber. chem. Ges., Bd. XV, p. 1841 (1882). — 13) HLASIWETZ u. HABERMANN, Lieb. Ann., Bd. CLXXVII, p. 334 (1875); Ber. chem. Ges., Bd. XVI, p. 2686 (1883); Mon. Chem., Bd. IV, p. 753 (1883); MICHAEL, Ber. chem. Ges., Bd. XIV, p. 2097 (1881).

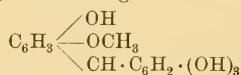
Für die Genese des Arbutins im Organismus ist das gleichzeitige Vorkommen von Chinasäure in den genannten Erikaceen wichtig. Chinasäure gibt bei Oxydation Hydrochinon $C_7H_{12}O_6 + O = C_6H_6O_2 + CO_2 + 3H_2O$. Es dürfte daher das Hydrochinon ein oxydatives Abbauprodukt der Chinasäure sein. Vielleicht gibt es in Vaccinium auch eine auf Chinasäure wirksame Oxydase. Chinasäure selbst könnte aus Zucker entstehen, doch läßt sich hier keine bestimmte Vermutung äußern.

Von den dreiwertigen Phenolen:



wurde das Phloroglucin häufig als ein Stoffwechselprodukt angegeben. Pyrogallol, dessen Karbonsäure die Gallussäure ist, aus welcher es schon von BRACONNOT durch trockene Destillation gewonnen wurde, könnte immerhin noch als Spaltungsprodukt der Gallussäure in kleiner Menge nativ gefunden werden. Es ist übrigens relativ giftig [BOVET¹⁾]. Alle seine Derivate geben eine rote Farbenreaktion mit Jod [NASSE²⁾]; es gibt eine rote Eisenreaktion. Oxyhydrochinon kennt man als pflanzliches Stoffwechselprodukt gleichfalls noch nicht.

Das Phloroglucin entsteht häufig und leicht aus verschiedenen aromatischen Pflanzenbestandteilen. Da die Farbenreaktionen des Phloroglucins: zinnoberrote Färbung mit Toluidinnitrat und KNO_3 und Niederschlag [WESELSKY, WEINZIERL³⁾], ferner die Rotfärbung mit Vanillin und HCl unter Bildung von Phloroglucin-Vanillin:

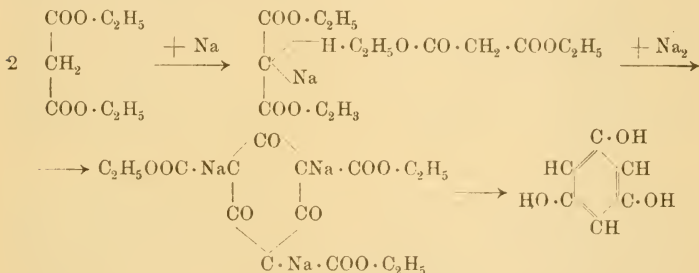


[LINDT⁴⁾] auch von Derivaten des Phloroglucin gegeben werden und z. B. durch HCl leicht Phloroglucin abgespalten werden kann, so muß man mit der Annahme, es handle sich in den zahlreichen Fällen des positiven Ausfalles dieser Reaktionen um freies natives Phloroglucin, vorsichtig sein [MÖLLER⁵⁾]. In der Tat haben kritische Untersuchungen von HARTWICH und WINCKEL⁶⁾ in letzter Zeit nachgewiesen, daß freies Phloroglucin sich aus keinem der die Vanillin-HCl-Reaktion zeigenden Pflanzenorgane isolieren läßt, sondern wahrscheinlich allenthalben nur Gerbstoffe, welche vom Phloroglucin abstammen, vorhanden sein dürften. Wo verholzte Membranen mit Stoffen, die leicht Phloroglucin abspalten, imbibierte sind, gelingt die rote Farbenreaktion des Holzes mit HCl allein [MULDER, HARTIG, BOEHM⁷⁾]. Dies ist das „Cyanogen“ WIGAND⁸⁾

1) V. BOVET, Journ. prakt. Chem., Bd. XIX, p. 445; Ber. chem. Ges., Bd. XII, p. 2012 (1879). — 2) O. NASSE, Ber. chem. Ges., Bd. XVII, p. 1166 (1884). — 3) P. WESELSKY, Ber. chem. Ges., Bd. IX, p. 216 (1876); TH. v. WEINZIERL, Österr. bot. Zeitschr., Bd. XXVI, p. 285 (1876). — 4) O. LINDT, Zeitschr. wiss. Mikrosk., Bd. II, p. 495 (1885). — 5) H. MÖLLER, Ber. pharm. Ges., Bd. VII, p. 344 (1897). — 6) C. HARTWICH u. M. WINCKEL, Arch. Pharm., Bd. CCXLII, p. 462 (1904); MAX WINCKEL, Über das angebliche Vorkommen des Phloroglucins in den Pflanzen, Dissert. Bern, 1904. — 7) MULDER, Physiol. Chem. (1844), p. 449, 472, 477, 493; HARTIG, Bot. Ztg., 1855, p. 222; BOEHM, Sitz.-Ber. Wien. Akad., 1862, Bd. II, p. 399. — 8) WIGAND, Bot. Ztg., 1862, p. 121.

und das „Xylophilin“ v. HÖHNEL¹⁾. WIESNER²⁾ hat das Verdienst, die Rolle des Phloroglucins bei dieser Reaktion aufgedeckt zu haben. Mit alkoholischer Hadromallösung und Salzsäure kann man Phloroglucin und Phloroglucin leicht absplattende Stoffe ebenso nachweisen [CZAPEK³⁾]. Mit Hilfe der oben genannten Reaktionen wiesen WEINZIERL, sowie WAAGE⁴⁾ Phloroglucin absplattende Stoffe oder freies Phloroglucin sehr verbreitet nach, besonders in der Rinde, im Phellogen von Holzpflanzen, vor allem der Pomaceen und Prunaceen, weniger im Holze, am reichlichsten in älteren Rinden. WAAGE sah Phloroglucinreaktion auch im Mark, Phloëmparenchym, Rindenparenchym, Haaren, Laubblättern, Blüten teilen, und konstatierte das Vorkommen dieser Reaktion in Vakuolen lebenden Protoplasmas.

Phloroglucin ist sublimierbar; die wässrige Lösung schmeckt süß, gibt eine blaue Eisenreaktion, ist durch Bleiacetat, auch durch Methylenblau färbbar. Es entsteht relativ leicht durch Kondensation aliphatischer Säureester. Denkwürdig ist die Synthese des Phloroglucins durch BAEYER⁵⁾ aus Malonsäure-Äthylester mit Natrium bei 145°. Hierbei wird zunächst Natrium-Phloroglucintrikarbonsäureester gebildet, welcher in der Kalis chmelze Phloroglucin liefert:

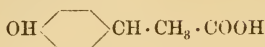


Vom Phloroglucin kennt man eine Reihe natürlicher Glykoside.

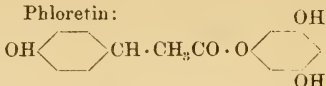
Phloridzin, ein Begleiter des Phloroglucins in verschiedenen Rosaceen, besonders in den Blattknospen und in der Wurzelrinde von *Pirus Malus*, entdeckt 1835 durch DE KONINCK und STAS⁶⁾, hat die Zusammensetzung $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_{10} + 2\text{H}_2\text{O}$, und zerfällt bei der Hydrolyse in Traubenzucker und Phloretin: $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_{10} + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + \text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_5$ [RENNIE, STRECKER⁷⁾]; daß die früher sog. „Phlorose“ Traubenzucker ist, zeigten SCHUNCK und MARCHLEWSKI⁸⁾. Phloretin $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_5$ kommt in den Pflanzen vielleicht auch frei vor. MICHAEL⁹⁾ erkannte, daß es den Phloroglucinester der p-Oxy-Hydratropasäure oder Phloretinsäure darstellt.

1) v. HÖHNEL, Wien. Akad., Bd. LXXVI (I), p. 698 (1877). — 2) J. WIESNER, Sitz.-Ber. Wien. Akad., Bd. LXXVII (I), p. 60 (1878). — 3) CZAPEK, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXVII, p. 161 (1889). — 4) Th. WAAGE, Ber. bot. Ges., Bd. VIII, p. 250 (1890). — 5) A. v. BAEYER, Ber. chem. Ges., Bd. XVIII, p. 3454 (1885). Vgl. über eine andere Synthese: SM. JERDAN, Journ. chem. soc., Vol. LXXI, p. 1106 (1897). — 6) DE KONINCK, Lieb. Ann., Bd. XV, p. 75, 258; J.-S. STAS, Ann. chim. phys. (2), Tome LXIX, p. 367 (1838); Tome LXI, p. 151 (1836); RIVIÈRE u. BAILHACHE, l. c. — 7) E. RENNIÉ, Journ. chem. soc., 1887, Bd. I, p. 634; STRECKER, Lieb. Ann., Bd. LXXIV, p. 184 (1850). Auch SCHIFF, Ber. chem. Ges., Bd. II, p. 743 (1869). — 8) SCHUNCK u. MARCHLEWSKI, Ber. chem. Ges., Bd. XXVI, p. 942 (1893). — 9) MICHAEL, Ber. chem. Ges., Bd. XXVII, p. 2686 (1894).

Phloretinsäure:

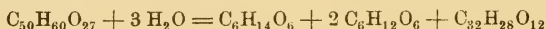


Phloretin:

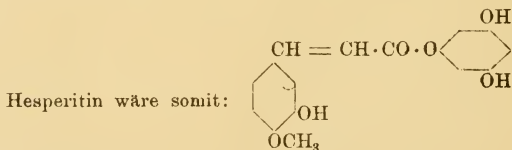
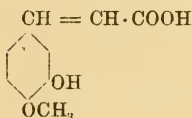
ROCHELEDERS „Isophloridzin“ ist mit Phloridzin identisch [SCHIFF¹⁾].

Glycyphyllin im Wasserextrakte der Blätter und des Stengels von *Smilax glycyphylla* von C. ALD. WRIGHT und RENNIE²⁾ gefunden, ist ein Glykosid der Zusammensetzung $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_9 + 3 \text{H}_2\text{O}$ und liefert bei der Hydrolyse Rhamnose und Phloretin.

Hesperidin, das Glykosid unreifer und reifer Citrusfrüchte [1828 LEBRETON³⁾], leicht durch Einlegen dieser Früchte in Alkohol in Sphäriten auszufällen [PFEFFER⁴⁾] kommt bei Citrus nicht nur im Fruchtparenchym, sondern in allen Achsen- und Blattorganen vor, niemals jedoch in den Sekreträumen enthalten. ZENETTI⁵⁾ gibt Hesperidin auch für die Blätter von *Barosma crenatum* an, SCHULZE⁶⁾ für eine Reihe anderer Barosmaarten, *Toddalia aculeata* Lam. und *Skimmia japonica* Thunb., so daß wir das Hesperidin als eine bei den Rutaceen nicht selten vorkommende Substanz anzusehen haben. Nach A. E. VOGL⁷⁾ enthalten aber auch die grünen Teile von *Scrophularia nodosa* Hesperidin. HILGER und HOFFMANN⁸⁾ erkannten die Glykosidnatur der Substanz und fanden, daß neben Zucker das Hesperitin entsteht, aus dem durch Verseifung Phloroglucin und Hesperitinsäure gewonnen werden können. WILL, sowie TANRET⁹⁾ entdeckten, daß der entstehende Zucker Traubenzucker und Rhamnose ist. Infolgedessen wird die Spaltungsgleichung des Hesperidins $\text{C}_{50}\text{H}_{60}\text{O}_{27}$ geschrieben:



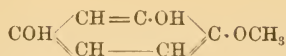
Über das Trisaccharid des Glykosides ist Näheres nicht bekannt. Das Hesperitin, nach PERKIN¹⁰⁾ $\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{O}_{12}$, wurde in seiner Konstitution durch TIEMANN und WILL¹¹⁾ aufgeklärt, welche nachwiesen, daß die darin als Phloroglucinester vorkommende Hesperitinsäure Meta-Oxy-Para-Methoxyl-Zimmtsäure oder Isoferulasäure ist:



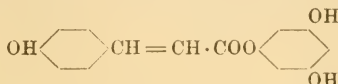
(nach PERKIN doppelt zu nehmen).

Entsprechend seiner angegebenen Konstitution, liefert die Hesperitinsäure bei der Oxydation Isovanillin:

1) SCHIFF, Lieb. Ann., Bd. CCXXIX, p. 371 (1885). — 2) C. R. ALDER WRIGHT u. C. H. RENNIE, Journ. chem. soc., Vol. XXXIX, p. 237 (1881); RENNIE, ibid., 1886, p. 857; Chem. News, Vol. LIV, p. 258 (1886); Amer. Journ. Pharm., (4), Vol. XVIII, p. 263 (1887). — 3) LEBRETON, Journ. de pharm., Vol. XIV, p. 377 (1828). — 4) W. PFEFFER, Bot. Ztg., 1874, p. 529. — 5) P. ZENETTI, Arch. Pharm., Bd. CCXXXIII, p. 104 (1895). Diosmin: P. SPICA, Ber. chem. Ges., Bd. XXI, p. 527 (1888) = Hesperidin. — 6) HILM. SCHULZE, Beihefte bot. Centr., Bd. XII, p. 55 (1902). — 7) A. E. VOGL, Pharm. Journ. Tr., Vol. IV, p. 2, 101 (1896). — 8) A. HILGER u. E. HOFFMANN, Ber. chem. Ges., Bd. IX, p. 26, 685 (1876). — 9) W. WILL, Ber. chem. Ges., Bd. XX, p. 1186 (1887); C. TANRET, Bull. soc. chim., Tome XLIX, p. 20 (1888). — 10) PERKIN, Proc. chem. soc., 1898/99, No. 198, p. 185. — 11) TIEMANN u. WILL, Ber. chem. Ges., Bd. XIV, p. 946 (1881).



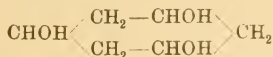
Naringin (Isohesperidin), ein in allen Teilen von *Citrus decumana* vorkommendes Glykosid (1857, DE VRIJ), vom Hesperidin durch HOFFMANN¹⁾ unterschieden, identisch mit dem Isohesperidin, Aurantiin der Autoren, ist besonders reichlich in den Blättern enthalten. WILL²⁾ entdeckte die Spaltung des Naringin $\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{O}_{12}$ in Rhamnose und das phenolartige Naringenin; letzteres wird bei der Verseifung durch Kali gespalten in Phloroglucin und p-Cumarsäure (Naringeninsäure). Naringenin ist somit p-Cumarsäure-Phloroglucinester:



Nach TANRET³⁾ soll übrigens etwas Naringin gemeinsam mit Hesperidin auch in der Rinde der bitteren Orangen vorkommen.

Wenig bekannte Aurantiaceenglykoside sind noch Aurantiamarin von TANRET⁴⁾, Limonin von BERNAYS⁵⁾, Murrayin $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_{10}$ aus *Murraya exotica* L. (1869 DE VRIJ und BLAS), welches bei der Hydrolyse Murayetin $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_5$ liefert, Aeglein aus *Aegle sepiaria* [PENZIG⁶⁾]. — Barosmin (Diosmin) von SPICA⁷⁾ ist wohl identisch mit Hesperidin.

Die physiologische Rolle und der Chemismus der Entstehung des Phloroglucins in der Pflanze sind fast völlig unerforscht. Daß dieses Phenol irgendwo in erheblichem Maße sich aktiv am Stoffwechsel beteiligt, ist unerwiesen, vielleicht auch nicht wahrscheinlich angesichts der Erfahrung, daß ziemlich große Phloroglucinmengen mit Rindenabschuppung, Blätterfall etc. aus der Pflanze entfernt werden. WAAGE suchte durch Versuche, in welchen Neubildung von Phloroglucin während der Keimung, sowie in Blättern, die auf Zuckerlösung schwammen, konstatierbar war, die Ansicht zu stützen, daß es aus Stärke und Zucker gebildet wird; doch sind derartige chemische Beziehungen durch dergleichen Erfahrungen durchaus nicht einwandfrei bewiesen. NICKEL⁸⁾ dachte an Beziehungen zu Inosit. Da Phloroglucin mit Natriumamalgam leicht in Trioxyhexahydrobenzol oder Phloroglucit:



überzuführen ist, und verschiedene Synthesen aus aliphatischen Säureestern möglich sind, ist für das Phloroglucin die Entstehung aus hydrierten Benzolderivaten oder aliphatischen Verbindungen allerdings heute leichter vorstellbar als für andere Benzolderivate; doch würden erst sorgfältige Feststellung von Begleitstoffen und Stoffwechselversuche eine bestimmt zielführende Meinung gestatten.

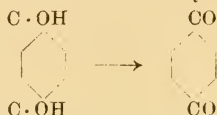
1) E. HOFFMANN, Arch. Pharm., Bd. CCXIV, p. 139 (1879). — 2) W. WILL, Ber. chem. Ges., Bd. XVIII, p. 1311 (1885); Bd. XX, p. 295 (1887). — 3) TANRET, Compt. rend., Tome CII, p. 518 (1886). — 4) TANRET, Compt. rend., Tome CII, p. 1518. — 5) BERNAYS, Repert. Pharm., Tome LXXI, p. 306. Vgl. auch HOFFMANN, Ber. chem. Ges., Bd. IX, p. 690 (1876). — 6) O. PENZIG, Just bot. Jahresber., 1882, Bd. I, p. 87, 413. — 7) SPICA, Gazz. chim. ital., 1888, Vol. XVIII, p. 1; Chem. Centr., 1888, Bd. I, p. 755. — 8) NICKEL, Bot. Centr., Bd. XLV, p. 396 (1890).

Die von GAUTIER¹⁾ unterschiedenen Isomeren des Phloroglucin: Önologlucin, Quereiglucin, Isophloroglucin, dürften wohl mit Phloroglucin selbst zusammenfallen.

Über das Gossypol, welches MARCHLEWSKI²⁾ aus Baumwollsaamen darstellte, und welches die Zusammensetzung $C_{13}H_{12}O_2(OH)_2$ hat, ist Näheres noch unbekannt.

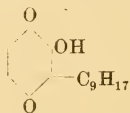
§ 3. Chinone.

Die Chinone möchte man a priori, da sie in manchen Fällen, wie bei der Entstehung von Benzochinon aus Hydrochinon:



sehr leicht aus Phenolen gebildet werden, für häufigere Vorkommnisse im Stoffwechsel halten, als es tatsächlich der Fall zu sein scheint. Das gewöhnliche Benzochinon hat erst BEIJERINCK³⁾ als Stoffwechselprodukt der Streptothrix chromogena aufgefunden; es ist durch seine kräftig oxydierenden Eigenschaften, die Farbstoffbildung, die schwärzliche Färbung des Gelatinesubstrates mit FeCl_3 , ferner durch die Chinhydronbildung mit Hydrochinon leicht nachzuweisen. Es ist eine durch den starken eigentümlichen Geruch und die gelbe Farbe der Kristalle sehr ausgezeichnete Substanz. BEIJERINCK sieht das Pepton des Substrates als Quelle der Chinonbildung an. Von Interesse ist das Vorkommen von Chinon im Tierreiche, in den Hautdrüsen von *Julus terrestris* [BÉHAL und PHISALIX⁴⁾].

Der in schönen goldgelben Kristallen aus der Wurzel von *Perezia*-arten erhaltliche Stoff, früher „Pipitzahoinsäure“ genannt, ist gleichfalls ein Chinon [ANSCHÜTZ⁵⁾] und wurde deshalb in Perezon umgetauft [MYLIUS⁶⁾]. Perezon $C_{15}H_{20}O_3$ ist ein Oxychinon der Struktur



Von sonstigen chinonartigen Pflanzenstoffen ist nur angegeben das Rhinacanthin aus der Wurzel von *Rhinacanthus communis*: $(C_{14}H_{18}O_4)_x$ [LIBORIUS⁷⁾] und das Tectoquinon, ein Chinon $C_{18}H_{16}O_2$ aus dem Teakholze von *Tectona grandis* (Verbenaceae) [ROMANIS⁸⁾]. Nach A. ROSOLL⁹⁾ soll der gelbe Farbstoff der Blüten von *Helichrysum*-arten (Helichrysin) ebenfalls chinonartigen Charakter haben.

1) A. GAUTIER, Compt. rend., Tome XC, p. 1003 (1880). — 2) L. MARCHLEWSKI, Journ. prakt. Chem., Bd. LX, p. 84 (1899). — 3) BEIJERINCK, Centr. Bakt. (II), 1900, p. 2. — 4) BÉHAL u. PHISALIX, Compt. rend., Tome CXXXI, p. 1004 (1900). — 5) ANSCHÜTZ, Ber. chem. Ges., Bd. XVIII, p. 709 (1885). — 6) MYLIUS, Ber. chem. Ges., Bd. XVIII, p. 480, p. 936 (1885); DUYK, Chem. Centr., 1900, Bd. I, p. 60. — 7) P. LIBORIUS, Dorpater Naturforsch. Ges., 1880. — 8) R. ROMANIS, Journ. chem. soc., 1887, Vol. I, p. 868; Chem. News, Vol. LVIII, p. 290; Chem. Centr., 1889, Bd. I, p. 71. — 9) A. ROSOLL, Monatshefte Chem., Bd. V, p. 94 (1884).

§ 4.

Phenolalkohole, Phenolaldehyde, Phenolketone.

Während von nicht hydroxylierten aromatischen Alkoholen und Aldehyden keine einzige Substanz omnizellulären Vorkommens bekannt geworden ist, sondern diese Stoffe sämtlich in Sekretbehältern zur Produktion kommen, finden wir unter den Phenolalkoholen und deren Oxydationsprodukten einige ubiquitär verbreitete Vertreter; sie kommen meist als Glykoside gebunden vor.

Das Salicin, ein für die meisten *Salix*- und *Populus*-arten charakteristisches Glykosid, kommt in der Rinde in größter Menge vor, fehlt aber den anderen Organen der Salicineen gleichfalls nicht. In *Salix* wurde es 1830 durch LEROUX¹⁾ entdeckt; nach WICKES²⁾ noch zu bestätigenden Angaben findet es sich außerdem in den Blütenknospen von *Spiraea*-arten und in *Crepis foetida*. Salicin $C_{13}H_{18}O_7$ liefert bei der Hydrolyse Traubenzucker und o-Oxybenzylalkohol oder Salizylalkohol (Saligenin)

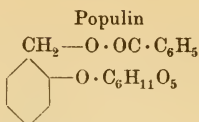
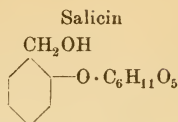


[PIRIA³⁾]. Bei eingreifender Behandlung mit HCl entsteht bei der Spaltung ein harziges Kondensationsprodukt, das Saliretin $C_{14}H_{14}O_8$, nach der Gleichung $2 C_{13}H_{18}O_7 + H_2O = 2 C_6H_{12}O_6 + C_{14}H_{14}O_8$. Salicin liefert eine braune, Salizylalkohol eine blaue Eisenreaktion. Mit H_2SO_4 gibt Salicin eine rote Farbenreaktion und bei Wasserezusatz einen roten Niederschlag. Zum Aufsuchen des Salicins in den Geweben wurde die Schwefelsäureprobe durch BABIKOFF⁴⁾ angewendet.

Salicinerein $C_{15}H_{20}O_7$, in *Salix cinerea*, ist ein von JACOBY⁵⁾ angegebene, in dieser Weidenart neben Salicin vorkommendes Glykosid, dessen Spaltungsprodukte nicht näher gekannt sind. *Salix acutifolia* soll noch ein weiteres Glykosid enthalten.

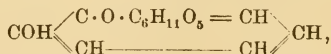
Populin, das in vielen Pappelarten, aber auch in *Salix purpurea* beobachtete, oft mit Salicin zusammen vorkommende Glukosid $C_{20}H_{22}O_8$, entdeckt 1831 durch BRACONNOT⁶⁾, ist Benzoylsalicin. Es gibt bei der Hydrolyse Traubenzucker, Salizylalkohol und Benzoësäure. Kochen mit Baryt oder Kalkmilch spaltet das Populin in Benzoësäure und Salicin. Die Konstitution des Populins und Salicins ist demnach in folgender Weise anzunehmen:

1) LEROUX, Ann. chim. phys. (2), Tome XLIII, p. 440 (1830); PELOUZE u. GAY LUSSAC, ibid., Tome XLIV, p. 220; PESCHIER, ibid., p. 418; BECK, Amer. journ. pharm., 1891, p. 581. — 2) WICKES, zit. in Husemann-Hilgers Pflanzenstoffe, Bd. I, p. 476. — 3) R. PIRIA, Ann. chim. phys. (2), Tome LXIX, p. 281 (1838); (3), Tome XIV, p. 257 (1845); Lieb. Ann., Bd. LVI, p. 35 (1845); Bd. LXXXI, p. 245 (1852); Compt. rend., Tome XX, p. 1631 (1845); GERHARDT, Ann. chim. phys. (3), Tome VII, p. 215 (1843). Über Salicinspaltung vgl. auch A. VOSWINKEL, Ber. pharm. Ges., Bd. X, p. 31 (1900). — 4) BABIKOFF, Just bot. Jahresber., 1874, Bd. II, p. 825; DOTT, ibid., 1886, Bd. I, p. 199. — 5) F. JACOBY, Dissert. Dorpat, 1890. — 6) H. BRACONNOT, Ann. chim. phys. (2), Tome XLIV, p. 296 (1830). Konstitution: PIRIA, ibid. (3), Tome XXXIV, p. 278 (1852); Lieb. Ann., Bd. XCVI, p. 375 (1855).

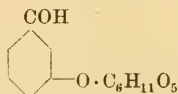


Salicin wie Populin werden durch Mandelemulsin gespalten (PIRIA), auch durch Hefeenzym. Aus der Weidenrinde ist, wie es scheint, noch kein auf Salicin wirksames Enzympräparat dargestellt worden.

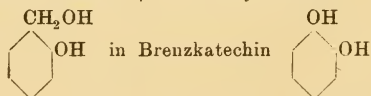
Durch vorsichtige Oxydation des Salicin mit HNO_3 erhält man das Salizylaldehyd-Glykosid, das Helicin, $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_7$:



welches als natürliches Vorkommnis in Salicaceen möglicherweise noch zu erwarten wäre. Doch hat BELJERINCK ¹⁾ angegeben, daß das Spiraein aus Spiraeaarten ein Salizylaldehyd-Glukosid sein soll. Ein isomeres Glukosid ist nach JOWETT und POTTER ²⁾ in der Rinde von *Salix discolor* Mühlb. enthalten (1 Proz.), das Salinigrin, welches bei der Hydrolyse Meta-Oxybenzaldehyd und Traubenzucker liefert. Salinigrin ist daher:



THEORIN ³⁾ versuchte zuerst an der Hand der mikrochemisch angewendeten Schwefelsäurereaktion des Salicins die physiologische Bedeutung der Salicineenglykoside zu erforschen, und kam zur Ansicht, daß diese Substanzen beim Austreiben der Knospen in ansehnlichem Maße verbraucht werden, somit als Reservestoffe zu betrachten sind. WEEVERS ⁴⁾ nahm diese Untersuchungen mit Hilfe besserer Methoden auf analytischem Wege wieder auf, mit dem Resultate, daß wirklich der größte Teil des in den Zweigrindenzellen enthaltenen Glykosides beim Austreiben der Knospen verschwindet und verbraucht wird. Das Saligenin konnte WEEVERS in den Knospen nicht finden, hingegen aber Brenzkatechin, so daß die Möglichkeit besteht, daß Salizylalkohol

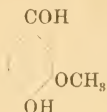


in irgend einer noch unbekannten Weise übergeht. Nach WEEVERS wird in den Blättern tagsüber neues Salicin gebildet, welches während der Nacht verschwindet, und zwar durch Spaltungsvorgänge, in denen Brenzkatechin formiert wird. In der Rinde nimmt der Salicingehalt am Tage ab und in der Nacht zu. Bezüglich des Populins konnte WEEVERS jedoch zu analogen Resultaten nicht gelangen. Jedenfalls fordern diese interessanten Beobachtungen zur weiteren Verfolgung auf.

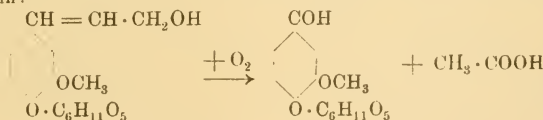
1) BELJERINCK, Centr. Bakt. (II), Bd. V, p. 425 (1899). Über Helicin vgl. A. REES, Dissert. Berlin; Chem. Centr., 1886, p. 723. — 2) JOWETT u. POTTER, Proc. chem. soc., Vol. XVI, p. 89 (1900); Chem. Centr., 1902, Bd. II, p. 803. — 3) THEORIN, Just bot. Jahresber., 1884, Bd. I, p. 87; 1886, Bd. I, p. 106. — 4) TH. WEEVERS, Jahrb. wiss. Bot., Bd. XXXIX, p. 229 (1903). Zur Physiologie der Glykoside ferner W. RUSSELL, Compt. rend., Tome CXXXIX, p. 1230 (1904).

Eine weitere hier zu behandelnde Gruppe ist jene der Vanillinglykoside.

Vanillin selbst, der (3)-Methoxyläther des Protokatechu- oder (3,4)-Dioxybenzaldehydes



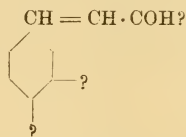
ist als nativer Pflanzenstoff vielfach angegeben worden, doch ist keiner dieser Befunde einwandfrei bewiesen worden. Für die Vanillaarten ist es bekannt, daß die frischen Früchte keinen Vanillingeruch besitzen, sondern denselben erst nach dem Trocknen zeigen, zugleich mit der Ausscheidung kristallinischen Vanillins an der Außenseite. Es liegt daher nahe, anzunehmen, daß das Vanillin als solches in der Pflanze nicht präformiert ist. BEHRENS¹⁾ gibt an, daß der geruchlose Saft frischer Vanilleblätter, mit verdünnter H_2SO_4 gekocht, deutlichen Vanillegeruch annimmt. BRASSE²⁾ konnte analoge Erfahrungen an den Früchten von Van. Pompona machen. Da BRASSE aber auch festgestellt hat, daß Emulsineinwirkung auf den Fruchtsaft gleichfalls Vanillingeruch entstehen läßt, liegt es nahe, an ein präformiertes Vanillinglykosid zu denken. DE RAWTON³⁾ hat in den Früchten und in der Wurzel von Avena sativa Vanillinglukosid gefunden. Ein solches Glukovanillin ist schon vor längerer Zeit synthetisch von HAARMANN und REIMER⁴⁾ durch vorsichtige Oxydation des Coniferins mit Chromsäure dargestellt worden. Coniferin:



Glukovanillin wird tatsächlich ebenfalls durch Emulsin gespalten. LECOMTE⁵⁾ nimmt an, daß bei der Vanillinentstehung nicht nur Hydrolyse eines Glukovanillins unterläuft, sondern durch eine Oxydase das Vanillinglykosid erst aus Coniferin gebildet wird. Da die Muttersubstanzen bisher aus den Vanillafrüchten nicht isoliert wurden, läßt sich über die Berechtigung der genannten Hypothesen noch kein definitives Urteil fällen. Das auf den Vanillefrüchten ausgeschiedene Vanillin wurde zuerst von BLEY⁶⁾ als eigentümliche Substanz erkannt. Vanillin selbst oder Vanillin abspaltende Substanzen sind aber weitverbreitet bei Pflanzen. Fundorte sind die Blüten von Nigritella suaveolens [LIPPMANN⁷⁾], Wasserextrakt des Samens von Lupinus albus [CAMPANI und GRIMALDI⁸⁾], Spargelsprosse, neben Coniferin [LIPPMANN⁹⁾], im rohen Rübenzucker

1) J. BEHRENS, Tropenpflanzer, Bd. III, p. 299 (1899). — 2) W. BRASSE, Zeitschr. Untersuch. Nahr.- u. Genußmittel, Bd. III, p. 21 (1900); Mitteil. a. d. kais. Gesundheitsamt, 1900. — 3) OL. DE RAWTON, Compt. rend., Tome CXXV, p. 797 (1897). — 4) HAARMANN u. REIMER, Chem. Zeitg., Bd. VIII, p. 1233 (1885). — 5) H. LECOMTE, Compt. rend., Tome CXXXIII, p. 745 (1901); SCHIMMEL, Pharm. Ztg., Bd. XLVII, No. 29 (1902). — 6) BLEY, Brandes Arch. Pharm., Bd. XXXVIII, p. 132 (1831). — 7) LIPPMANN, Ber. chem. Ges., Bd. XXVII, p. 3409 (1894). — 8) G. CAMPANI u. GRIMALDI, Chem. Centr., 1888, Bd. I, p. 377. — 9) LIPPMANN, Ber. chem. Ges., Bd. XVIII, p. 3335 (1885).

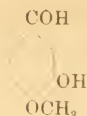
[SCHEIBLER¹⁾], in den als „Maté“ gebräuchlichen Ilexblättern [POLENSKE und BUSSE²⁾], in verschiedenen Harzen: Asa foetida [SCHMIDT³⁾], Siambenzoë [JANNASCH und RUMP⁴⁾]; im Kork nach BRÄUTIGAM⁵⁾; WIESNER und SINGER⁶⁾ haben Vorkommen von Vanillin neben Coniferin in verholzten Zellmembranen behauptet, und die rote Phloroglucinreaktion des Holzes auf das Vanillin bezogen. Dies ist nach eigenen Erfahrungen nicht ganz zutreffend, indem die bekannte „Ligninreaktion“ auf der Gegenwart des Hadromals [Bd. I, p. 569, CZAPEK⁷⁾] beruht. Doch ist es nicht ausgeschlossen, daß im Wasserextrakte von Holz, wie ihn SINGER durch andauerndes Kochen herstellte, wirklich etwas Vanillin vorhanden ist, welches möglicherweise aus dem Hadromal durch Oxydation entsteht, wie denn auch in der Sulfitalauge der Cellulosefabrikation Vanillin zu finden ist⁸⁾. GRAFE⁸⁾ gewann Vanillin ferner durch Erhitzen von Holzmehl im geschlossenen Rohr mit Wasser auf 180°, neben viel Brenzkatechin. Das Vanillin ist wahrscheinlich auch hier aus dem Hadromal entstanden. Hadromal dürfte ein Phenylpropenyllderivat mit (3, 4) substituiertem Kern:



sein, welches demnach wie Coniferylalkohol Vanillin liefert. Übrigens ist zu beachten, daß Hadromal selbst im Geruche an Vanillin erinnert und auch einen ähnlich gelegenen Schmelzpunkt besitzt. HELL⁹⁾ fand Vanillin in vertorften, als „Fichtelit“ bezeichneten Stämmen von Pinus uliginosa. Vanillin gibt eine blaue Eisenreaktion, eine hellrote Fällung mit Phloroglucin und Salzsäure, und liefert eine Natriumbisulfid-Doppelverbindung. Letztere benützten TIEMANN und HAARMANN¹⁰⁾ zur quantitativen Vanillinbestimmung. Auch die Kenntnis der Konstitution des Vanillins verdanken wir TIEMANN und HAARMANN¹¹⁾. MOULIN¹²⁾ hat eine Vanillinbestimmungsmethode unter Überführung in Pikrinsäuremethylester durch rauchende HNO₃ angegeben. Über Auffindung von Vanillin in Harzen sind die Angaben von DIETERICH¹³⁾ zu vergleichen. Synthetisch erhält man Vanillin z. B. durch Oxydation von p-Nitro-Methoxyzimmtsäure-Methylester [ULRICH¹⁴⁾].

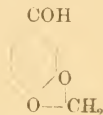
Das von WEGSCHEIDER¹⁵⁾ aus Opiansäure synthetisch erhaltene Isomere des Vanillins, das Isovanillin oder (4)-Methoxyl-Dioxybenzaldehyd

1) SCHEIBLER, Ber. chem. Ges., Bd. XIII, p. 335 (1880). Auch LIPPMANN, ibid., p. 662. — 2) J. POLENSKE u. BUSSE, Arbeiten kais. Gesundheitsamt, Bd. XV, p. 171 (1898). — 3) E. SCHMIDT, Arch. Pharm., Bd. CCXXIV, p. 434 (1886). — 4) P. JANNASCH u. CHR. RUMP, Ber. chem. Ges., Bd. XI, p. 1634 (1878). — 5) W. BRÄUTIGAM, Pharm. Centralhalle, Bd. XXXVII, p. 424 (1896). In Kartoffelschalen: Pharm. Ztg., Bd. XLV, p. 165 (1900). — 6) WIESNER u. SINGER, Sitz.-Ber. Wien. Akad., Bd. LXXXV, (1), Maiheft 1882. — 7) F. CZAPEK, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXVII, p. 141 (1899). — 8) TOLLENS u. J. B. LINDSEY, Lieb. Ann., Bd. CCLVII, p. 341 (1891); V. GRAFE, Sitz.-Ber. Wien. Akad., Bd. CXIII, Abt. I, Mai 1904, p. 267. — 9) C. HELL, Ber. chem. Ges., Bd. XXII, p. 498. — 10) TIEMANN u. HAARMANN, Ber. chem. Ges., Bd. VIII, p. 1115 (1875). — 11) Dieselben, ibid., Bd. VII, p. 608 (1874). — 12) A. MOULIN, Bull. soc. chim. (3), Tome XXIX, p. 278 (1903). — 13) K. DIETERICH, Pharm. Centralhalle, Bd. XXXVII, p. 424 (1896). — 14) ULRICH, Ber. chem. Ges., Bd. XVIII, p. 2571 (1885). — 15) WEGSCHEIDER, Sitz.-Ber. Wien. Akad., Bd. LXXXVI (II), p. 956 (1882).



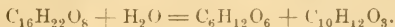
ist zwar die Stammsubstanz einer Reihe von pflanzlichen Stoffwechselprodukten, selbst aber im Pflanzenreiche noch nicht gefunden worden.

Piperonal, der Methylenäther des (3,4)-Dioxybenzaldehyds oder Methylenprotokatechualdehyd



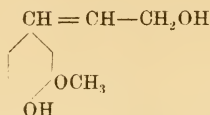
auch Heliotropin genannt, ist nicht selten als Begleitsubstanz des Vanillins gefunden worden, und möglicherweise ebenfalls als Glykosid präformiert. Es fand sich vor in den Früchten von *Vanilla pompona* („Vanillon“), in manchen Formen von *Van. planifolia* [auf Tahiti¹⁾], in den Blüten der *Nigritella suaveolens* [LIPPMANN²⁾], dürfte wohl auch in den Blüten von *Heliotropium peruvianum* vorkommen. Piperonal entsteht unter anderem als Oxydationsprodukt der Piperinsäure.

Coniferin, ein Glykosid, aus dem, wie erwähnt, durch Oxydation leicht Vanillin erhalten wird, schließt sich an die besprochenen Substanzen am besten an, ebenso das Syringin. Es ist nicht ausgeschlossen, daß Coniferin auch im Stoffwechsel tatsächlich die Muttersubstanz von Vanillin werden kann; vielleicht gilt dasselbe auch vom Hadromal, das mit dem Coniferin in physiologischem Zusammenhange zu stehen scheint. Das Coniferin, ein im Kambialsafte aller Coniferen reichlich vorkommendes Glykosid, im Safte der Lärche 1861 durch TH. HARTIG³⁾ entdeckt („Laricin“, von KUBEL⁴⁾ in weiterer Verbreitung gefunden und „Coniferin“ benannt, dürfte wohl in jedem jugendlichen Xylem vorkommen, wenn ich auch die Meinung von MOLISCH⁵⁾, welcher die Thymol-HCl-Reaktion aller verholzten Membranen als Coniferinreaktion ansieht, nicht zu teilen vermag. Die bei Holz eintretende schöne blaue Reaktion mit Thymol-HCl, welche MOLISCH zuerst angegeben hat, gibt reines Coniferin nach meinen Beobachtungen nicht. Im älteren Holze dürfte das Coniferin vollständig in Hadromal übergeführt sein. LIPPMANN⁶⁾ wies Coniferin im verholzten Gewebe der Zuckerrübe, im Spargel und in der Wurzel von *Scorzonera hispanica* nach. Die Konstitution des Coniferins wurde von TIEMANN und HAARMANN⁷⁾ vollständig aufgeklärt; es ist der Ester des Coniferylalkohols mit Traubenzucker. Die Spaltungsgleichung des Coniferins ist:



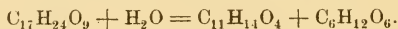
1) Vgl. TIEMANN u. HAARMANN, Ber. chem. Ges., Bd. IX, p. 1287 (1876); BUSSE, Arbeiten kais. Gesundheitsamt, Bd. XV (1898); SCHMIDT, Zeitschr. f. Naturwiss., Bd. LV, p. 117 (1882). — 2) LIPPMANN, Ber. chem. Ges., Bd. XXVII, p. 3409 (1894). — 3) TH. HARTIG, Jahrbuch für Förster, Bd. I, p. 263 (1861). — 4) KUBEL, Journ. prakt. Chem., Bd. XCVII, p. 243 (1866). — 5) H. MOLISCH, Ber. bot. Ges., Bd. IV, p. 301 (1886). — 6) V. LIPPMANN, Ber. chem. Ges., Bd. XVI, p. 44 (1883); Bd. XVIII, p. 3335 (1885). — 7) TIEMANN u. HAARMANN, Ber. chem. Ges., Bd. VII, p. 608 (1874); Bd. VIII, p. 1127 (1875); Bd. IX, p. 410 (1876); Bd. XI, p. 667 (1878).

Coniferylalkohol ist ein (3)-Methoxyl-(4)-Dioxy-Zimmtalkohol

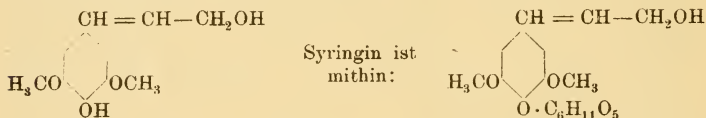


Emulsin aus Mandeln vermag Coniferin zu spalten. Es ist noch zu untersuchen, ob nicht im Kambialsafte coniferinhaltiger Holzgewächse ein auf Coniferin wirksames Enzym oder eine Oxydase, welche Coniferylalkohol verändert, vorkommt. Coniferin gibt keine Eisenreaktion; mit Salzsäure oder Phenol + HCl entsteht eine schön blaue Reaktion. Coniferylalkohol liefert bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Vanillin, bei der Reduktion mit Natriumamalgam ergibt er Eugenol oder Allyl-(3)-Methoxyl-Brenzkatechin (Allyl-Guajakol).

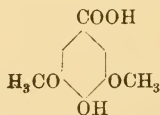
Syringin oder Lilacin, Ligustrin [1841, BERNAYS¹⁾], wurde bisher in der Rinde von *Syringa* und *Ligustrum* konstatiert, sodann auch bei *Robinia Pseudacacia* [POWER²⁾]. Nach SCHELL³⁾ ist es vorwiegend im Rindenparenchym der Syringazweige lokalisiert, so wie im Mesophyll, ohne aber den anderen Organen dieser Pflanze zu fehlen. Seine glykosidische Natur erkannte KROMAYER⁴⁾; es liefert bei der Hydrolyse Traubenzucker und Syringenin nach der Gleichung:



Für das Syringenin führte KÖRNER⁵⁾ (1888) den Nachweis, daß es sich um einen Methoxy-Coniferylalkohol handle von der Form:



Bei der Oxydation von Syringin entsteht Syringasäure-Glykosid, aus welchem durch Hydrolyse Syringasäure:

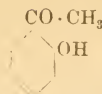


erhalten wird (Methoxyvanillinsäure). Vielleicht ist in der Robinia-rinde Glyko-Syringasäure präformiert, da POWER hieraus Syringasäure erhalten konnte. Syringasäure steht in Beziehungen zur Sinapinsäure (p. 238). Auch Syringin gibt mit konzentrierten Mineralsäuren eine dunkelblaue Farbenreaktion.

Von Phenolketonen kennt man bereits eine größere Anzahl als Stoffwechselprodukte von Pflanzen.

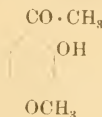
1) F. BERNAYS, Buchners Rep., Bd. XXXIV, p. 348 (1841); Lieb. Ann., Bd. XL, p. 319 (1841); MEILLET, Journ. prakt. Chem., Bd. XXVI, p. 316 (1842). — 2) FR. B. POWER, Pharm. Journ. Tr., 1901, p. 275. — 3) J. SCHELL, Just bot. Jahresber., 1873, p. 596. — 4) KROMAYER, Arch. Pharm., Bd. CV, p. 9 (1872). — 5) W. KÖRNER, Ber. chem. Ges., Bd. XXII (III), p. 106 (1888); Chem. Centr., 1888, Bd. II, 1098.

Ortho-oxyacetophenon:



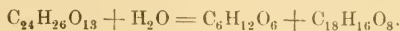
entdeckten DUNSTAN und HENRY¹⁾ im Holze der Rubiacee *Chione glabra* DC. neben etwas Methyläther dieser Substanz.

Das Paeonol, aus der Wurzel von *Paeonia Moutan*, eine mit Wasserdämpfen flüchtige Substanz, ist nach WILL²⁾ ein Methyläther des Resacetophenon oder (2,4)-Dioxy-Acetophenon:

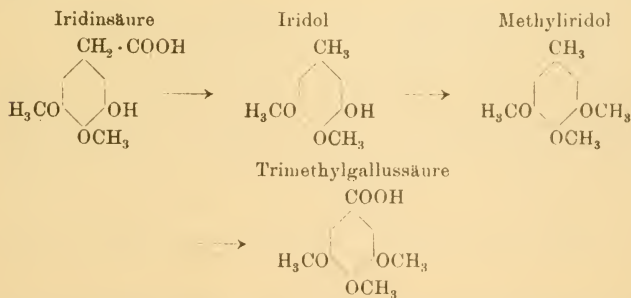


Nach NAGAI³⁾ gibt es keine Bisulfitverbindung.

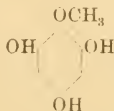
Iridin, aus dem Rhizom von *Iris florentina*, ist nach G. DE LAIRE und TIEMANN⁴⁾ das Glykosid eines aromatischen Diketons, des Irogenin $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_8$. Die Spaltungsgleichung ist:



Irogenin liefert bei der Behandlung mit Kalilauge Ameisensäure, Iridinsäure $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_3 \cdot \text{COOH}$ und Iretol $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_1$. Die Iridinsäure liefert beim Erhitzen unter CO_2 -Abspaltung das Phenol Iridol, enthält 1 OH und 2 OCH_3 -Gruppen. Methyliridol gibt, mit KMnO_4 oxydiert, Trimethylgallussäure. Die Konstitution und der Zusammenhang dieser Substanzen ist:

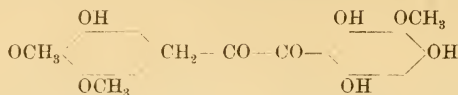


Das Iretol ist ein methoxyliertes Phloroglucin von der Formel

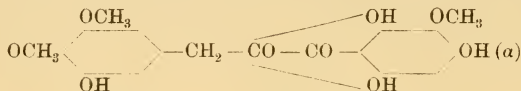


1) W. R. DUNSTAN u. T. A. HENRY, Proc. chem. soc., 1893—99, p. 220; Journ. chem. soc., Vol. LXXV, p. 66 (1898). — 2) W. WILL, Ber. chem. Ges., Bd. XIX, p. 1776 (1886). — 3) NAGAI, Ber. chem. Ges., Bd. XXIV, p. 2847 (1891). — 4) G. DE LAIRE u. TIEMANN, Ber. chem. Ges., Bd. XXVI, p. 2010 (1893).

Seine Bindung mit Iridinsäure ist diejenige eines α -Diketons, keine ätherartige, von der Form:

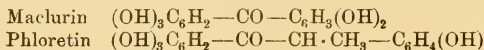


Dem Irogenin wird daher von LAIRE und TIEMANN folgende Konstitution gegeben:

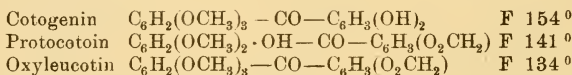


bei α hat man sich wahrscheinlich die Verknüpfung des Zuckerrestes im Iridin zu denken. Über Reaktionen des Iretol vergleiche man auch die Angaben von NICKEL¹⁾.

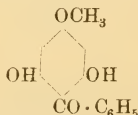
Ketoncharakter haben ferner die an anderer Stelle besprochenen Phloretin und Maclurin, welche in anderer Hinsicht wieder als Derivate des Phloroglucins aufgefaßt werden können:



Wie CIAMICIAN und SILBER²⁾ dargelegt haben, schließen sich an diese Substanzen eine Reihe von Stoffen an, welche in den als Cotorinde und Paracotorinde im Handel vorkommenden Laurineenrinden [nach ELBORNE³⁾ von *Laurus gigantea* abstammend] enthalten sind. Auch diese ketonartigen Stoffe können als Phloroglucinderivate aufgefaßt werden. Beschrieben wurden:



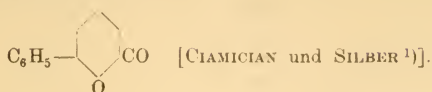
Ferner Cotoin $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_6$ und Paracotoin $\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{O}_6 = \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_2\text{O}_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_3\text{O}$ [JOBST⁴⁾], Leukotin $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_6$, Hydrocotoin $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_6$, wahrscheinlich $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})(\text{OCH}_3)_2$ [CIAMICIAN und SILBER⁵⁾], Cotonetin $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_5$ [JOBST und HESSE⁶⁾]. Die Konstitution des Cotoin ist nach POLLAK⁷⁾:



Dicotoin und Pseudodicotoin von HESSE⁸⁾ sind keine einheitlichen Sub-

1) E. NICKEL, Chemik.-Ztg., Bd. XVIII, p. 531; Ber. pharm. Ges., 1894. — 2) G. CIAMICIAN u. SILBER, Ber. chem. Ges., Bd. XXVII, p. 1627 (1894); Bd. XXVIII, p. 1393 (1895). — 3) W. ELBORNE, Pharm. Journ. Tr., 1893/94, p. 168. — 4) J. JOBST, Buchners Rep. Pharm., Bd. XXV, p. 23 (1876); Ber. chem. Ges., Bd. IX, p. 1633 (1876); JOBST u. HESSE, Ber. chem. Ges., Bd. X, p. 249 (1877); Lieb. Ann., Bd. CXCIX, p. 17 (1879). Über Cotoin ferner PERKIN u. H. W. MARTIN, Journ. chem. soc., Vol. LXXI, p. 1149 (1897). — 5) CIAMICIAN u. SILBER, Ber. chem. Ges., Bd. XXIV, p. 299 (1891). — 6) JOBST u. HESSE, l. c. — 7) POLLAK, Monatshefte Chem., Bd. XXII, p. 996 (1901). — 8) HESSE, Ber. chem. Ges., Bd. XXVII, p. 1182 (1894); Bd. XXVIII, p. 2507; Lieb. Ann., Bd. CCLXXXII, p. 191 (1894); CIAMICIAN u. SILBER, Ber. chem. Ges., Bd. XXVIII, p. 1549 (1895).

stanzen. Ein Begleitstoff der erwähnten Stoffe in der wahren Coto-rinde ist das Phenylcumalin:



§ 5.

Phenolsäuren.

Bis auf eine einzige Angabe von O. LOEW²⁾, wonach Benzoë-säure diffus in den Gewebszellen der Früchte von *Vaccinium Vitis idaea* vorkommen soll, ist Benzoësäure ubiquitären Vorkommens nicht bekannt, sondern stets nur als Bestandteil des Inhaltes von Sekret-räumen. Desto häufiger sind die Oxysäuren des Benzols beobachtet worden, mit ihren Abkömmlingen, vor allem die o-Oxybenzoësäure oder

Salicylsäure. Verschiedene Pflanzen sollen in ihrem Gewebssaft freie Salicylsäure führen. GRIFFITHS³⁾ stellte Salicylsäure aus *Yucca*-blättern und den Stengeln und Blättern verschiedener Liliaceen dar; das Vor-kommen in *Barosma* [„Buccoblätter“: WAYNE⁴⁾], *Gewürznelken*, Blüten von *Spiraea Ulmaria* [LOEWIG und WEIDMANN⁵⁾] wird von MANDELIN⁶⁾ bezweifelt. Hingegen fand MANDELIN Salicylsäure im Kraute der *Spir. Ulmaria*, in der *Ipecacuanhawurzel* und in *Reseda odorata*. Neben *Magnesiumtartrat* gibt DRAGGENDORFF⁷⁾ freie Salicylsäure im Kraute von *Viola tricolor* an. Doch scheinen die Samen dieser Pflanze, sowie das Kraut von *V. odorata* nach MANDELIN auch eine Substanz zu enthalten, welche erst beim Kochen mit Salzsäure Salicylsäure abspaltet. Ferner wies DESMOULIÈRES⁸⁾ in verschiedenen *Viola*-arten Salicylsäure nach, doch gelang es noch nicht, der Muttersubstanz der Salicylsäure habhaft zu werden. Ungemein ver-breitet ist der Methylester der Salicylsäure im Pflanzenreiche, aus dem manchmal die freie Salicylsäure abgespalten sein mag. Zuerst wurde durch CAHOURS⁹⁾ das ätherische Öl der *Gaultheria procumbens* als Me-thylsalicylat erkannt (1843), KÖHLER¹⁰⁾ wies Salicylsäuremethylester in einer ganzen Reihe anderer *Gaultheria*-arten nach. Ein zweiter altbe-kannter Fundort des Salicylsäuremethylesters ist *Betula lenta*. Hier zeigte schon PROCTER¹¹⁾, daß wahrscheinlich nativ ein Glykosid vorliegt, welches in Zucker und „Wintergrünöl“ spaltbar ist. Dieses Glykosid stellten SCHNEEGANS und GEROCK¹²⁾ in neuerer Zeit wirklich dar; das

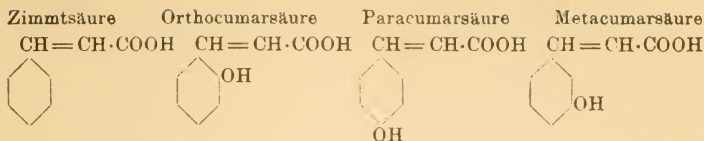
1) CIAMICIAN u. SILBER, Ber. chem. Ges., Bd. XXVII, p. 841; LEBEN, ibid., Bd. XXIX, p. 1673 (1896). — 2) O. LOEW, Journ. prakt. Chem., Bd. XIX, p. 309 (1879). — 3) GRIFFITHS, Chem. News, Vol. LX, p. 59 (1889). — 4) WAYNE, Amer. Journ. pharm. (4), Vol. VI, p. 18 (1876). — 5) LOEWIG u. WEIDMANN, Journ. prakt. Chem., Bd. XXIX, p. 236 (1840). — 6) MANDELIN, Sitz.-Ber. Dor-pater Naturforsch. Ges., 1882, p. 400, 409; Dissert. Dorpat, 1881. — 7) DRAGGEN-DORFF, Dorpater Naturforsch. Ges., Bd. V, p. 77 (1880). — 8) A. DESMOULIÈRES, Journ. pharm. chim. (6), Tome XIX, p. 121 (1904). — 9) A. CAHOURS, Compt. rend., Tome XVI, p. 853; Tome XVII, p. 1348 (1843); Ann. chim. phys. (3), Tome X, p. 327 (1844). — 10) H. KÖHLER, Ber. chem. Ges., Bd. XII, p. 246 (1879). — 11) W. PROCTER jun., Journ. prakt. Chem., Bd. XXIX, p. 467 (1843); PETTIGREW, Pharm. Journ. Tr. (3), Vol. XIV, p. 167 (1883). — 12) SCHNEEGANS u. GEROCK, Arch. Pharm., Bd. CCXXXII, p. 437 (1894); Chem. Centr., 1897, Bd. I, p. 326; 1895, Bd. II, p. 134.

Betulin oder Gaultherin $C_{14}H_{18}O_8 + H_2O$ ist kristallisierbar und wird in der Birkenrinde von einem Enzym, der Betulase oder Gaultherase begleitet, welche das Glykosid in Traubenzucker und Salicylsäuremethylester spaltet. Emulsin wirkt auf Gaultherin nicht ein. Gaultherin und Gaultherase finden sich ferner im Steugel von *Monotropa Hypopitys* [BOURQUELOT¹⁾], im Hypokotyl von Faguskeimlingen [TAILLEUR²⁾]; in den Blütenknospen von *Spiraea Ulmaria* fanden SCHNEEGANS und GEROCK Gaultherin, ebenso BOURQUELOT³⁾, der auch das Enzym daraus gewann. Gaultherase spaltet nach BEJERINCK⁴⁾ ferner das Spiräin oder Salicylaldehyd-Glykosid der Spiräen. Auch viele Polygalarten führen Gaultherin und dessen Spaltungsprodukte [LANGBECK, BOURQUELOT, REUTER, KREMERS und JAMES, VAN ROMBURGH, SCHNEEGANS⁵⁾]; sodann *Lindera Benzoin* [KREMERS und JAMES⁶⁾], die Blätter einiger Erythroxylonarten (ROMBURGH, l. c.). Bemerkenswert ist endlich der in neuester Zeit erbrachte Nachweis [TRAPHAGEN und BURKE, WINDISCH, UTZ und anderer Autoren⁷⁾], daß viele Beerenfrüchte Salicylsäure (zum größten Teil wahrscheinlich als Methylester) enthalten, besonders *Fragaria* und *Rubus Idaeus*.

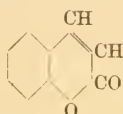
Salicylsäure ist an der violetten Eisenreaktion leicht zu erkennen; doch verhindert Gegenwart anderer stärkerer Säuren, wie Zitronensäure, den Eintritt dieser Reaktion⁸⁾. Salicylsäure läßt sich unter manchen Bedingungen mit den Wasserdämpfen abdestillieren, am besten ist ihre Abtrennung durch Chloroformextraktion anzuwenden. Angaben über die Scheidung der Salicylsäure von anderen Pflanzensäuren lieferte SCHMITZ-DUMONT⁹⁾. Der Methylester ist eine schwere, eigentümlich riechende Flüssigkeit.

Metaoxybenzoësäure kennt man nicht als pflanzliches Stoffwechselprodukt. Mit Paraoxybenzoësäure aber ist nach PIUTTI und COMMANDUCCI¹⁰⁾ die Catalpasäure aus den unreifen Früchten der *Catalpa bignonioides* identisch. Vielleicht ist diese Säure als Glykosid präformiert. Eine größere Zahl von wichtigen Verbindungen zählt in die Gruppe der Cumarsäure. Die Cumarsäuren sind Oxyderivate der Zimmtsäure:

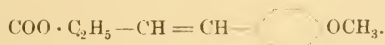
1) BOURQUELOT, Compt. rend., Tome CXXII, p. 1002 (1896). — 2) P. TAILLEUR, Compt. rend., Tome CXXXII, p. 1235 (1901). — 3) BOURQUELOT, Compt. rend., l. c. Ältere Literatur hierüber: LOEWIG, Pogg. Ann., Bd. XXXVI, p. 383 (1835); Ann. chim. phys. (2), Tome LXI, p. 219 (1836); DUMAS, ibid., Tome LXIX, p. 326 (1838); ERTLING, ibid. (3), Tome I, p. 490 (1841); WICKE, Lieb. Ann., Bd. LXXXIII, p. 175 (1852). — 4) BEJERINCK, Centr. Bakt. (II), Bd. V, p. 425 (1899). — 5) LANGBECK, Just bot. Jahresber., 1881, Bd. I, p. 106; BOURQUELOT, Compt. rend., Tome CXIX, p. 802 (1894); Bull. soc. bot., Tome XLI, p. XXXVII (1894); L. REUTER, Arch. Pharm. (3), Bd. XXVII, p. 309; KREMERS u. JAMES, Just bot. Jahresber., 1898, Bd. II, p. 31; P. VAN ROMBURGH, Rec. trav. chim., Tome XIII, p. 421 (1894); ibid., p. 425; SCHNEEGANS, Chem. Centr., 1896, Bd. I, p. 117; 1895, Bd. II, p. 500. — 6) KREMERS u. JAMES, Pharm. Review, Vol. XVI, No. 3 (1898); Chem. Centr., 1898, Bd. I, p. 991. — 7) TRAPHAGEN u. BURKE, Journ. Amer. chem. soc., Vol. XXV, p. 242 (1902); WINDISCH, Zeitschr. Untersuch. Nahr.- u. Genußmittel, Bd. VI, p. 447 (1903); UTZ, Österr. Chemik.-Ztg., Bd. VI, p. 385 (1903); MASTBAUM, Chemik.-Ztg., Bd. XXVII, p. 829 (1903); JABLON-GONNET, Chem. Centr., 1903, Bd. II, p. 1132. — 8) Vgl. hierzu O. LANGKOPF, Pharm. Centralhalle, Bd. XLI, p. 335 (1900); J. E. GEROCK, ibid., p. 453. L. ROSENTHALER, Arch. Pharm., Bd. CCXLII, p. 563 (1904). — 9) W. SCHMITZ-DUMONT, Chem. Centr., 1903, Bd. I, p. 603; H. PELLET, Beckurts Jahresber. Untersuch. Nahr.- u. Genußmittel, Bd. XII, p. 84 (1902). — 10) PIUTTI u. COMMANDUCCI, Chem. Centr., 1902, Bd. II, p. 50.



Orthooxyzimmtsäure ist in zwei stereoisomeren Formen, der Cumarinsäure, zu welcher das Cumarin:

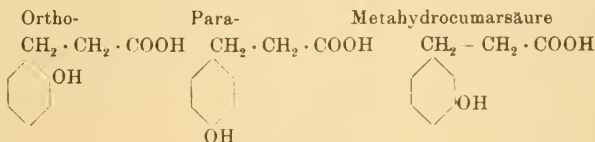


als Lakton gehört, und der Orthocumarsäure bekannt. Freie Cumarinsäure geht sofort in Cumarin über. Orthocumarsäure ist beständig. Paracumarsäure ist von Interesse wegen ihrer physiologischen Beziehungen zum Tyrosin, und wird durch bakterielle Einwirkung auf Tyrosin gebildet. Der Äthylester einer Methoxyparacumarsäure wurde von THRESH¹⁾ im Rhizom von *Hedychium spicatum* konstatiert. Die Bildung der p-Cumarsäure bei der Spaltung von Naringin wurde schon erwähnt (p. 547). Die Verbindung aus *Hedychium* ist:

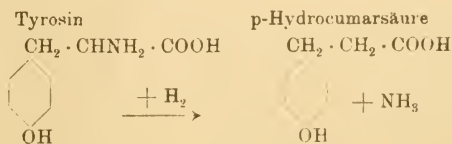


Metacumarsäure ist als physiologisches Vorkommnis in Pflanzen nicht beobachtet.

Durch Einwirkung von Natriumamalgam auf die Cumarsäuren entstehen unter Wasserstoffanlagerung und Lösung der Doppelbindung die den Oxybenzoesäuren homologen Hydrocumarsäuren:



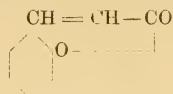
Die Parahydrocumarsäure entsteht aus Tyrosin bei Einwirkung von Bakterien durch Desamidierung:



Aber auch die o-Hydrocumarsäure ist beobachtet als Cumarinsalz in *Melilotus officinalis*: Melilotsäure: ZWINGER und BODENBENDER²⁾.

1) J. C. THRESH, Ber. chem. Ges., Bd. XVII, Ref. p. 583 (1884). — 2) ZWINGER u. BODENBENDER, Lieb. Ann., Bd. CXXVI, p. 257.

Cumarin ist das innere Anhydrid der Cumarinsäure [SCHIFF¹⁾]:



Aus o-Cumarsäure wird es nicht gewonnen, wohl aber aus Acet-o-cumarsäure. Da man Acetylorthocumarsäure aus Salicylaldehyd durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat herstellen kann, ist Cumarin der vollständigen Synthese zugänglich [TIEMANN und HERZFELD, GNEHM²⁾]. VOGEL³⁾ unterschied bei seiner Untersuchung der Tonkabohnen das Cumarin noch nicht von Benzoësäure; dies geschah erst durch BOULLAY und BOUTRON-CHARLAND⁴⁾, und GUIBOURT beschrieb das Cumarin zuerst als besondere Substanz. Cumarin ist im Pflanzenreiche außerordentlich verbreitet, wie die vorhandenen Zusammenstellungen [z. B. LOJANDER⁵⁾] lehren.

Bei Farnen: verschiedene *Adiantum*-arten; *Lindsaea cultrata* Sw. [GRESHOFF⁶⁾]; Monokotyledonen: *Phoenix dactylifera*; Gräser: *Anthoxanthum*, *Hierochloa*, *Milium effusum*, *Cinna arundinacea*; Orchideen: *Angraecum fragrans*, *Nigritella*, *Orchis militaris*⁷⁾, *Aceras*.

Dikotyledonen: *Herniaria*, *Ruta*, *Prunus Malaleb*, *Dipterix*, *Pteropus*, *Melilotus*, *Toluifera*, *Alyxia stellata*, Samen von *Myroxylon Pereira*⁸⁾, Rinde und Harz von *Ceratopetalum apetalum* [SCHIMMEL⁹⁾], Knollen von *Vitis sessiliflora* Bak. [PECKOLT¹⁰⁾]; Acanthaceen: *Peristrophe angustifolia* Nees [MOLISCH¹¹⁾]; Rubiaceen: *Galium triflorum* [COTZHAUSEN¹²⁾], *Asperula odorata*; Compositen: *Ageratum mexicanum* [MOLISCH und ZEISEL¹³⁾], *Liatris odoratissima*¹⁴⁾.

Cumarin ist unzersetzt sublimierbar, was zum Nachweise in Pflanzen von NESTLER¹⁵⁾ benützt wurde. Allgemein läßt sich beobachten, daß der Cumaringeruch erst beim Welken der Pflanzen hervortritt. Man hat deswegen mehrfach daran gedacht, daß das Cumarin auf irgend eine Weise erst beim Tode der Pflanzen frei wird, ohne daß diese Fragen bisher in umfassender kritischer Weise eine Behandlung gefunden hätten. Die Vermutung, daß Umlagerung der o-Cumarsäure in Cumarinsäure bei der Bildung des Cumarins eine Rolle spielt, ist naheliegend, und wird sowohl durch die Überführbarkeit des Cumarin in Orthocumarsäure durch KOH-Behandlung [E. FISCHER¹⁶⁾], als durch den Nachweis des Vor-

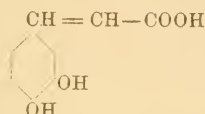
1) SCHIFF, Ber. chem. Ges., Bd. V, p. 665 (1872). — 2) TIEMANN u. HERZFELD, Ber. chem. Ges., Bd. X, p. 283 (1877); R. GNEHM, *ibid.*, Bd. XIV, p. 262 (1881). — 3) A. VOGEL, Gilberts Ann., Bd. LXIV, p. 161 (1820); Berzelius' Jahresber., Bd. VI, p. 250 (1827). — 4) BOULLAY u. BOUTRON-CHARLAND, Journ. de pharm., 1825, p. 480. Sonst von älterer Lit.: FONTANA, Berzelius' Jahresber., Bd. XIV, p. 311 (1835); GUILLEMETTE, *ibid.*, Bd. XVI, p. 227 (1837); DELANDRE, Ann. chim. phys. (3), Tome VI, p. 343 (1842); Lieb. Ann., Bd. XLV, p. 332 (1843); KOSMANN, Journ. prakt. Chem., Bd. XXXIII, p. 55 (1844); BLEIBTreu, Lieb. Ann., Bd. LIX, p. 177 (1846); GOBLEY, Journ. prakt. Chem., Bd. L, p. 286 (1850). — 5) LOJANDER, Just Jahresber., 1887, Bd. I, p. 181. — 6) GRESHOFF, Ber. pharm. Ges., Bd. IX, p. 214 (1899). — 7) POULSEN, Bot. Centr. (1883), Bd. XV, p. 415. — 8) H. GERMAN, Amer. Journ. pharm., Vol. LXVIII, p. 234 (1896). — 9) SCHIMMEL & Comp., Bericht über 1890. — 10) PECKOLT, Zeitschr. allgem. österr. Apothek.-Ver., 1893, p. 829. — 11) MOLISCH, Ber. bot. Ges., Bd. XIX, p. 530 (1901). — 12) S. v. COTZHAUSEN, Amer. Journ. pharm. (4), Vol. VI, p. 405 (1876). — 13) MOLISCH u. ZEISEL, Ber. bot. Ges., Bd. VI, p. 353 (1888). — 14) Vgl. Just bot. Jahresber., 1874, Bd. II, p. 947. — 15) NESTLER, Ber. bot. Ges., Bd. XIX, p. 350 (1901). — 16) E. FISCHER, Ber. chem. Ges., Bd. XIV, p. 479.

kommens der o-Cumarsäure in Melilotus, Angraecum und Ageratum gestützt; doch haben die kritischen Untersuchungen von ZEISEL¹⁾ nicht unbedingte Sicherheit dieser Annahme erweisen können.

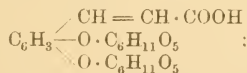
Die von HECKEL, SCHLAGDENHAUFFEN und REEB²⁾ als „Pseudocumarin“ benannten cumarinartig riechenden Substanzen aus *Coronilla scorpioides* (Formel $C_7H_4O_2$) und aus der Wurzel von *Dorstenia Klaineana* (Formel $C_{12}H_5O_3$) bedürfen noch weiterer Aufklärungen.

Eine weitere physiologisch wichtige Gruppe von Phenolsäuren gliedert sich an die Dioxyzimmsäuren an und deren Derivate.

Kaffeesäure ist die (3,4)-Dioxyzimmsäure:



Ihr (3)-Methoxyläther ist die aus der *Asa foetida* zu erhaltende Ferulasäure; ihr (4)-Methoxyläther ist die schon erwähnte Hesperetinsäure (p. 546). Kaffeesäure gibt eine dunkelgrüne Eisenreaktion und mit Phloroglucin + HCl eine ganz ähnliche Farbenreaktion wie Hadromal. Sie wurde 1831 durch PFAFF³⁾ entdeckt. Kaffeesäure ist wahrscheinlich ein sehr verbreiteter Pflanzenstoff; freie Kaffeesäure fand KÖRNER⁴⁾ in *China cuprea*-Rinde, HOFMANN⁵⁾ in *Conium maculatum*, und diesen Befunden dürften sich wohl noch andere hinzufügen lassen. Die Kaffeegeerbsäure, angegeben von Samen, Blüten und Blättern der *Coffea arabica* (PFAFF), der Wurzel von *Chiococca racemosa*, den Blättern von *Ilex paraguariensis* [ROCHLEDER und HLASIWETZ⁶⁾], *Scrophularia nodosa* [KOCH⁷⁾], den Samen von *Strychnos nux vomica* und vielen anderen Fundorten, wird gewöhnlich als Glykosid der Kaffeesäure betrachtet, doch ist diese von HLASIWETZ herrührende Angabe nach den Untersuchungen von RUNDQVIST⁸⁾ nicht zutreffend. Kaffeegeerbsäure $C_{34}H_{32}O_{13}(\text{OH})_6$ liefert zwar mit 5 Proz. H_2SO_4 gekocht Kaffeesäure, aber keinen Zucker. Hingegen haben auch in neuerer Zeit CAZENEUVE und HADDON⁹⁾ behauptet, daß die Kaffeegeerbsäure bei der Spaltung eine Hexose liefert. Die Konstitution der Kaffeegeerbsäure soll sein

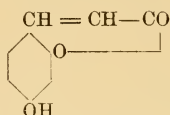


sie soll auch ein Osazon liefern. KUNZ-KRAUSE¹⁰⁾ fand, daß getrocknete

1) MOLISCH u. ZEISEL, Ber. bot. Ges., Bd. VI, p. 353 (1888). — 2) F. SCHLAGDENHAUFFEN u. REEB, Zeitschr. allgem. österr. Apothek.-Ver., Bd. I, No. 18 (1896); HECKEL u. SCHLAGDENHAUFFEN, Compt. rend., Tome CXXXIII, p. 940 (1901). — 3) PFAFF, Berzelius' Jahresber., Bd. XII, p. 208 (1833); Schweigg. Journ., Bd. LXII, p. 31 (1831); Bd. LII, p. 324 (1828). — 4) G. KÖRNER, Ber. chem. Ges., Bd. XV, Ref. p. 2624 (1882). — 5) A. W. HOFMANN, Ber. chem. Ges., Bd. XVI, p. 1922 (1883). — 6) ROCHLEDER u. HLASIWETZ, Lieb. Ann., Bd. LXVI, p. 35 (1848); Bd. LXXVI, p. 339 (1850); Bd. CXLII, p. 219; KUNZ-KRAUSE, Arch. Pharm., Bd. CXXXI, p. 613 (1893). — 7) F. KOCH, Arch. Pharm., 1895, Bd. II, p. 378; H. KUNZ-KRAUSE, Ber. chem. Ges., Bd. XXX, p. 1617 (1897). — 8) C. RUNDQVIST, Pharm. Post, Bd. XXXIV, p. 425 (1901). Auch L. GRAF, Zeitschr. angew. Chem., 1901, n. 1077. — 9) CAZENEUVE u. HADDON, Compt. rend., Tome CXXIV, p. 1458 (1897). — 10) H. KUNZ-KRAUSE, Ber. chem. Ges., Bd. XXX, p. 1617 (1897).

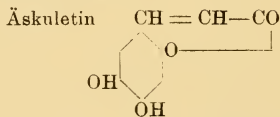
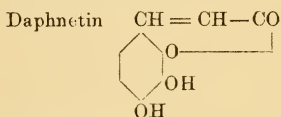
Kaffeesäure auf 200° im H-Strom erhitzt quantitativ in Vinylbrenzkatechin übergeht $C_6H_3 \cdot CH=CH_2 \cdot (OH)_2$.

Umbelliferon, ein (4)-Oxycumarin:



ist ein häufiges Produkt der trockenen Destillation von Umbelliferonharzen, jedoch als native Substanz bisher selten angegeben worden. ZWENGER und SOMMER¹⁾ fanden freies Umbelliferon in der Rinde von *Daphne Mezereum*; nach EIJKMAN²⁾ ist das Skimmetin, das aromatische Spaltungsprodukt des Glykosides Skimmin $C_{15}H_{16}O_8$ aus *Skimmia japonica* vielleicht mit Umbelliferon identisch. Auch im Sagapenharz wurde Umbelliferon angegeben³⁾. Umbelliferon riecht cumarinartig, seine wässerigen Lösungen haben blaue Fluoreszenz und geben mit KOH Gelbfärbung. Herniarin aus *Herniaria hirsuta* ist nach BARTH und HERZIG⁴⁾ derselbe Methyläther des Umbelliferon, welcher schon früher von TIEMANN und REIMER synthetisch dargestellt war. Als Herniarin wurde aber auch ein ganz anderer glykosidischer Bestandteil der Pflanze bezeichnet⁵⁾. Eine fernere Gruppe verbreiteter Produkte des pflanzlichen Stoffwechsels kann als Abkömmlinge von Trioxycimmsäuren angesehen werden.

Zwei isomere Laktone aus dieser Gruppe, welche beide als Glykoside im Organismus präformiert sind, sind das Daphnetin oder (3,4)-Dioxycumarin und das Äskuletin oder (4,5)-Dioxycumarin:



Das Daphnin oder Daphnetinglykosid ist bisher nur von Daphnearten bekannt. 1817 wurde es darin durch VAUQUELIN⁶⁾ entdeckt und später durch ZWENGER⁷⁾ als Glykosid erkannt. Mikrochemische Angaben über die Verteilung des Daphnins in den verschiedenen Teilen der *D. Mezereum* hat SAUVAN⁸⁾ geliefert und RUSSELL für *D. Laureola*⁹⁾; das Rindenparenchym enthält die größte Menge des Glykosides. Daphnin wird auch durch Emulsin gespalten und gibt bei der Hydrolyse Traubenzucker und Daphnetin nach der Gleichung: $C_{15}H_{16}O_9 + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_9H_6O_4$. Das Daphnetin liefert keine fluoreszierenden Lösungen, es reduziert $AgNO_3$ und gibt eine grüne Eisenreaktion. Seine Natur als Dioxycumarin erkannte 1879 STÜNKEL¹⁰⁾, die genaue Kenntnis seiner Konstitution gab die schöne Synthese des Daphnetin aus Pyrogallol und Apfelsäure durch PECHMANN¹¹⁾.

1) ZWENGER u. SOMMER, Lieb. Ann., Bd. CXV, p. 15. — 2) J. F. EIJKMAN, Ber. chem. Ges., Bd. XVII, Ref. p. 440 (1884). — 3) TSCHIRCH u. M. HOHENADEL, Arch. Pharm., Bd. CCXXXIII, p. 259 (1895). — 4) BARTH u. HERZIG, Monatshefte Chem., Bd. X, p. 161 (1889). — 5) Vgl. GREIN, Chem. Centr., 1904, Bd. I, p. 1215. — 6) VAUQUELIN, Ann. de chim., Tome LXXXIV, p. 173 (1812); GMELIN u. BAER, Schweigg. Journ., Bd. XXXV, p. 1 (1822). — 7) ZWENGER, Lieb. Ann., Bd. CXV, p. 1. — 8) L. SAUVAN, Repert. de pharm., 1895; W. RUSSELL, Rev. gén. bot., Tome XIV, p. 420 (1902). — 9) C. STÜNKEL, Ber. chem. Ges., Bd. XII, p. 109 (1879). — 10) H. v. PECHMANN, Ber. chem. Ges., Bd. XVII, p. 929 (1884). Ferner GATTERMANN u. KÖBNER, ibid., Bd. XXII, p. 287 (1899).

Äskulin, das Äskuletinglykosid, durch die schöne blaue Fluoreszenz seiner wässrigen Lösungen vom Daphnin leicht zu unterscheiden, kommt über eine Zahl von verschiedenen Pflanzengruppen verbreitet vor. Seinen Namen erhielt es von *Aesculus Hippocastanum*, in deren Rinde es 1831 MINOR¹⁾ entdeckte. Der Roßkastanien Samen enthält nur sehr wenig Äskulin. Es wurde weiterhin aufgefunden in der Wurzel von *Gelsemium sempervirens* [SONNENSCHN²⁾]; sein Spaltungsprodukt, das Äskuletin, fand TAHARA³⁾ in den Samen der *Euphorbia Lathyris*. Beobachtungen von WEEVERS deuten darauf hin, daß in der Äskulusrinde ein äskulinspaltendes Enzym vorkommt, doch ist diese Frage nicht näher untersucht; freies Äskuletin dürfte wohl stets in kleiner Menge als Begleitstoff des Glykosides gefunden werden. GORIS⁴⁾ verfolgte die Verbreitung des Äskulins in den verschiedenen Teilen der Roßkastanie mit Hilfe der Rotfärbung des Glykosides durch konzentrierte HNO_3 ; seine Verteilung geht mit der Lokalisation der Gerbstoffe parallel. GORIS hält das Äskulin für keinen Reservestoff. Auch WEEVERS verfolgte das Auftreten des Äskulins bei der Keimung; den beiden genannten Autoren zufolge ist die Bildung des Äskulins in den Keimlingen nicht an Lichtzutritt gebunden.

Die Glykosidnatur des Äskulins erkannten zuerst ROCHLEDER und SCHWARZ⁵⁾. Die Spaltungsgleichung für Äskulin ist



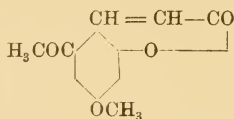
Auch die Äskuletinlösungen fluoreszieren blau; KHO färbt sie gelb. Daß Äskuletin ein Dioxycumarin ist, bewies endgültig TIEMANN und WILL⁶⁾; seine Abstammung vom Oxyhydrochinon zeigten WILL und ALBRECHT⁷⁾; GATTERMANN und KÖBNER⁸⁾ bewerkstelligten die Synthese von Äskuletin aus Oxyhydrochinonaldehyd, wodurch die Konstitution der Substanz sicher bestimmt wurde. In NH_3 -haltiger Lösung gibt Äskuletin in Berührung mit Luft ein orceinähnliches Derivat: Äskorcein $\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}_5$. Nativ soll in der Roßkastanienrinde auch ein Hydrat des Äskuletins (4 Äqu. Äskuletin + 1 H_2O) vorkommen [ROCHLEDER⁹⁾].

Das Skopolin, aus der Wurzel von *Scopolia japonica*, ist ein Glykosid eines Methyläskuletins. Skopolin ist nach EIJKMAN¹⁰⁾ $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{O}_{15} + 2\text{H}_2\text{O}$; es zeigt in schwefelsaurer Lösung ebenfalls blaue Fluoreszenz. Sein hydrolytisches Produkt, Skopoletin, erkannte E. SCHMIDT¹¹⁾ als identisch mit Äskuletin- β -methylester. Auch der fluoreszierende Stoff aus *Atropa Belladonna*: Chrysatropasäure von KUNZ¹²⁾, Schillerstoff von FASSBENDER¹³⁾ stimmt nach PASCHKIS¹⁴⁾ ganz mit Skopoletin überein; und ist hier ebenfalls

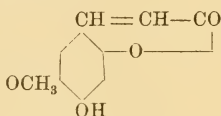
1) MINOR, Arch. Pharm., Bd. XXXVIII, p. 130 (1831); Berzelius' Jahresber., Bd. XII, p. 274 (1833). — 2) SONNENSCHN, Ber. chem. Ges., Bd. IX, p. 1182 (1876). — 3) Y. TAHARA, Ber. chem. Ges., Bd. XXIII, p. 3347 (1890). — 4) A. GORIS, Compt. rend., Tome CXXXVI, p. 902 (1903); Bot. Centr., Bd. XCIII, p. 261 (1903); Zeitschr. wissenschaftl. Mikrosk., Bd. XXI, p. 382 (1904). — 5) ROCHLEDER u. SCHWARZ, Lieb. Ann., Bd. LXXXVII, p. 186 (1853). Ferner ZWINGER, ibid., Bd. XC, p. 63 (1854). — 6) TIEMANN u. WILL, Ber. chem. Ges., Bd. XV, p. 2072 (1882); Bd. XVI, p. 2106 (1883). — 7) WILL u. ALBRECHT, Ber. chem. Ges., Bd. XVII, p. 2098 (1884). — 8) S. Ann., Bd. X, p. 562. — 9) ROCHLEDER, Wien. Akad. Sitz.-Ber., Bd. XLVIII, p. 236. — 10) EIJKMAN, Ber. chem. Ges., Bd. XVII, Ref. p. 442 (1884). — 11) E. SCHMIDT, Arch. Pharm., Bd. CCXXVIII, p. 435 (1890); SIEBERT, ibid., p. 139. — 12) H. KUNZ, Arch. Pharm. (3), Bd. XXIII, p. 721 (1885). — 13) FASSBENDER, Ber. chem. Ges., Bd. IX, p. 1357 (1876). — 14) H. PASCHKIS, Arch. Pharm. (3), Bd. XXIII, p. 541 (1885); Bd. XXIV, p. 155 (1886). Vgl. auch TAKAHASHI, Just bot. Jahresber., 1889, Bd. I, p. 45 über Skopoletin.

als Glykosid präformiert. Mit β -Methyläskuletin ist endlich nach SCHMIDT¹⁾ noch die Gelseminsäure aus *Gelsemium sempervirens* identisch.

Als Dimethyl-Oxycumarin ist das Limettin der Citrusfrüchte aufzufassen: E. SCHMIDT²⁾, TILDEN und BURROWS³⁾. Es ist ein (4,6)-Dimethoxycumarin:

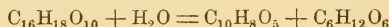


Als Glykosid, welches als aromatischen Paarling ein methyliertes Oxycumarin besitzt, ist endlich noch das Glykosid aus *Fabiana imbricata* Ruiz. & Pav. zu erwähnen. Hier wurde im Holze von LIMOUSIN, sowie von NIVIÈRE und LIOTARD⁴⁾ ein äskulinartig fluoreszierender Stoff beobachtet, und aus den Blättern von KUNZ-KRAUSE⁵⁾ eine glykosidische Gerbsäure: Fabianaglykotannoid, isoliert, aus welcher β -Methyläskuletin oder (4) Oxy-5-Methoxycumarin:

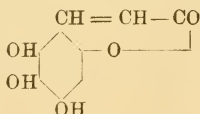


abgespalten werden kann. Wahrscheinlich ist diese Substanz mit dem Skopoletin identisch.

Von einer Tetraoxyzimmtsäure endlich leitet sich das Fraxetin ab, ein Methylendioxycumarin, welches in Glykosidform als Begleitstoff des Äskulins in der Roßkastanienrinde [„Paviin“, ROCHLEDER⁶⁾], und ferner auch in der Rinde von *Fraxinus excelsior*: „Fraxin“ [1856, SALM-HORSTMAR, STOKES⁷⁾] gefunden wurde. Auch die Lösungen von Fraxin fluoreszieren. Bei der Hydrolyse zerfällt es nach der Gleichung:



in Fraxetin und Traubenzucker. Fraxetin ist nach KÖRNER und BIGINELLI⁸⁾ abzuleiten von einem Trioxycumarin der Form:



Die Stellung der Methoxylgruppe im Fraxetin ist noch fraglich.

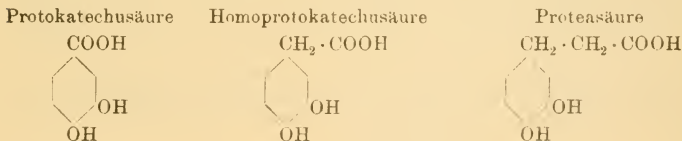
Nicht näher erforscht sind zwei weitere, fluoreszierende Lösungen liefernde Stoffe, das Moradin, aus der Rinde von *Pogonopus febrifugus*

1) E. SCHMIDT, Arch. Pharm., Bd. CCXXXVI, p. 324 (1898). — 2) E. SCHMIDT, Apothek.-Ztg., Bd. XVI, p. 619 (1901); Arch. Pharm., Bd. CCXLII, p. 288 (1904). — 3) TILDEN u. BURROWS, Proc. chem. soc., Vol. XVII, p. 216 (1901); Journ. chem. soc., Vol. LXXXI, p. 508 (1901). — 4) LIMOUSIN, Arch. de pharm., 1886, p. 193; NIVIÈRE u. LIOTARD, Journ. pharm. chim. (5), Tome XVI, p. 389 (1887). — 5) KUNZ-KRAUSE, Arch. Pharm., Bd. CCXXXVII, p. 1 (1899). — 6) ROCHLEDER, Pogg. Ann., Bd. CVII, p. 331. — 7) SALM-HORSTMAR, Pogg. Ann., Bd. XCVII, p. 637; STOKES, cit. bei HUSEMANN-HILGER, p. 1271. — 8) KÖRNER u. BIGINELLI, Ber. chem. Ges., Bd. XXIV, Ref. p. 955 (1891); BIGINELLI, Chem. Centr., 1896, Bd. I, p. 444.

[ARATA und CANZONERI¹⁾]: $C_{21}H_8O_8$ oder $C_{16}H_{14}O_6$ (?), soll ein Oxyhydrochinonderivat sein; ferner das Spermulin aus der Samenschale von *Spergula arvensis* [HARZ²⁾], angeblich von der Zusammensetzung $C_5H_7O_2$.

Die Zimmtsäure, von der sich alle die erwähnten Phenolsäuren ableiten lassen, spielt gegenüber ihrer außerordentlichen Bedeutung als Konstituens von Sekreten unter den diffus im Gewebe vorkommenden Substanzen eine relativ ganz geringe Rolle. Ester der Zimmtsäure finden sich angegeben von den Blättern von Erythroxyton Coca [FRANKFELD³⁾], *Enkyanthus japonicus*⁴⁾, *Thea chinensis* [WEPPEN⁵⁾], *Scrophularia nodosa* [KOCH⁶⁾], *Globularia* [HECKEL und SCHLAGDENHAUFFEN⁷⁾], *Alpinia moluccensis* [Zimmtsäuremethylester: TREUB⁸⁾], und dürften sich besonders bei tropischen Pflanzen in geringen Mengen noch weiter verbreitet ergeben. Die in den Erythroxytonblättern als Ester von Cocabasen vorkommenden Truxillsäuren (p. 289) sind der Zimmtsäure nahestehend, und als Polymere derselben aufzufassen. Sie entstehen schon beim Belichten von trockener Zimmtsäure [RIIBER, CIAMICIAN und SILBER⁹⁾] und dürften auch im Pflanzenorganismus leicht aus Zimmtsäure hervorgehen können.

Protokatechusäure und Derivate. — Die (3,4)-Dioxybenzoesäure oder Protokatechusäure selbst ist bisher nur von den Früchten des *Illicium anisatum* als natives Vorkommen angegeben [EIJKMAN¹⁰⁾], sodann von BOETTINGER¹¹⁾ für die Blätter von *Vitis vinifera*; sonst ist sie ein häufiges Produkt der Kalischmelze oder der trockenen Destillation verschiedener aromatischer Pflanzenstoffe. Ihr Dimethoxylderivat, die Veratrumssäure, liegt in den Samen von *Sabadilla officinalis* als Alkaloidsalz vor [MERCK¹²⁾]. Ihr Methylenderivat, die Piperonylsäure, soll nach JOBST und HESSE¹³⁾ in der Cotorinde vorkommen. Von den Homologen der Protokatechusäure ist Homoprotokatechusäure als pflanzliches Stoffwechselprodukt nicht bekannt, wohl aber das nächste Homologon, die Proteasäure $C_9H_{10}O_4$, welche HESSE¹⁴⁾ in *Protea mellifera* auffand:

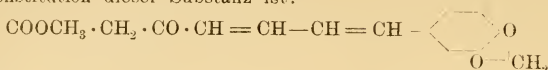


Proteasäure gibt mit Eisenchlorid und etwas Kaliumbikarbonat eine blauviolette Färbung.

Das Methysticin, aus der Wurzel von *Piper methysticum* („Kawa“) [1844, MORTON, DAWYDOW¹⁵⁾]: $C_{15}H_{11}O_5$, hat nach POMERANZ¹⁶⁾ die

1) ARATA u. CANZONERI, Gazz. chim. ital., Vol. XVIII, p. 409. — 2) C. O. HARZ, Bot. Ztg., 1877, p. 489. — 3) H. FRANKFELD, Ber. chem. Ges., Bd. XXII, p. 133 (1889). — 4) Ber. chem. Ges., Bd. XX, Ref. p. 66 (1887). — 5) WEPPEN, Arch. Pharm., Bd. CCII, p. 9 (1874). — 6) F. KOCH, Arch. Pharm., 1895, p. 48. — 7) HECKEL u. SCHLAGDENHAUFFEN, Ann. chim. phys. (5), Tome XXVIII, p. 67 (1883). — 8) TREUB, Verslag Buitenzorg, 1897; Batavia 1898. — 9) C. N. RIIBER, Ber. chem. Ges., Bd. XXXV, p. 2908 (1902); CIAMICIAN u. SILBER, ibid., p. 4128. — 10) EIJKMAN, Ber. chem. Ges., Bd. XVIII, Ref. p. 281 (1885). — 11) C. BOETTINGER, Chemik.-Ztg., Bd. LII, p. 6 (1901). — 12) MERCK, Lieb. Ann., Bd. XXIX, p. 188 (1839). — 13) JOBST u. HESSE, Ber. chem. Ges., Bd. XI, p. 1031 (1878). — 14) O. HESSE, Lieb. Ann., Bd. CCXC, p. 317 (1896). — 15) DAWYDOW, Ber. chem. Ges., Bd. XXI, Ref. p. 58 (1888); R. GLENK, Chem. Centr., 1889, Bd. I, p. 387. — 16) C. POMERANZ, Monatshefte Chem., Bd. X, p. 783 (1889).

Struktur eines Methylsäureesters, und ist verwandt mit Piperinsäure. Die Konstitution dieser Substanz ist:



Methysticin liefert bei Behandlung mit oxydierenden Agentien starken Piperonalgeruch.

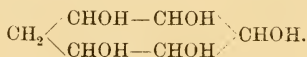
Urushisäure, die durch Lakkase leicht oxydable aromatische Substanz des Milchsaftes von *Rhus vernicifera*, hat die Zusammensetzung $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_2$ [YOSHIDA, HITCHCOCK¹⁾]. Ihre Konstitution ist nicht näher bekannt.

§ 6.

Alicyklische Alkohole und Säuren.

Es ist bereits in § 1 dieses Kapitels darauf hingewiesen worden, daß die gesättigten zyklischen Derivate des Hexamethylens (Hydrobenzol) oder „alicyklischen“ Verbindungen, wie wir sie mit BAMBERGER²⁾ nennen können, wahrscheinlich bei der Genese der Benzolderivate im Organismus eine bedeutungsvolle Rolle spielen dürften. Wenn nun auch die biochemischen Untersuchungen auf dem Gebiete der hydrierten Benzolderivate noch lange nicht in wünschenswertem Maße vorliegen, und besonders Arbeiten allgemeineren, nicht rein präparativen Charakters noch kaum vorhanden sind, so dürfen wir doch hydrierte zyklische Alkohole und Säuren als sehr allgemein vorkommende Pflanzenstoffe ansehen.

Von alicyklischen Alkoholen sind 5- und 6-wertige Alkohole als Stoffwechselprodukte bekannt. Der Quercit $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_5$, bei seiner Auffindung in Quercussamen durch BRACONNOT³⁾ als Milchzucker angegeben, ist außer den Eichensamen noch von einigen Pflanzen bekannt; BOEHM⁴⁾ fand Quercit im Tubocurare des Handels, POTTIER⁵⁾ in den Samen von Syzygium Jambolanum. Die Menge des vorkommenden Quercits ist nach den vorhandenen Darstellungsverfahren [PRUNIER⁶⁾] nur gering (1—2⁰/₁₀₀). HOMANN⁷⁾ erkannte, daß Quercit ein 5-wertiger Alkohol ist; KANNONIKOW gab ihm die cyclische Formel



Entsprechend dieser Konstitution, liefert Quercit bei der Oxydation mit HNO_3 Schleimsäure und Trioxylglutarsäure, mit KMnO_4 Malonsäure, mit MnO_2 und verdünnter Schwefelsäure Chinon und Hydrochinon⁸⁾. Hefe vergärt Quercit nicht. Daß Quercit von Buttersäure bildenden Bakterien

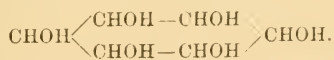
1) YOSHIDA, Journ. chem. soc., Vol. XLIII, p. 472 (1883); HITCHCOCK, Just bot. Jahresber., 1890, Bd. II, p. 301. — 2) BAMBERGER, Ber. chem. Ges., Bd. XXII, p. 769 (1889). — 3) BRACONNOT, Ann. chim. phys. (3), Tome XXVII, p. 392 (1849). — 4) R. BOEHM, Abhandl. sächs. Ges. Wiss., 1895. — 5) POTTIER, Apothek.-Ztg., Bd. XV, p. 174 (1900). — 6) PRUNIER, Compt. rend., Tome LXXXV, p. 808; Tome LXXXIV, p. 184, 1318 (1877); Tome LXXXVI, p. 338, 1461 (1878); Ann. chim. phys. (3), Tome XV, p. 5 (1878). Auch VINCENT u. DELACHANAL, Compt. rend., Tome CIV, p. 1855 (1887). — 7) HOMANN, Lieb. Ann., Bd. CXC, p. 282 (1877). — 8) Vgl. KILIANI u. SCHEIBLER, Ber. chem. Ges., Bd. XXII, p. 517 (1889); KILIANI u. SCHÄFER, ibid., Bd. XXIX, p. 162 (1896); PRUNIER, l. c.

verarbeitet wird, gibt bereits FRTZ an. Für Aspergillus ist nach eigenen Versuchen Quercit eine sehr gute Kohlenstoffquelle. Von Pentaoxyhydrobenzolen wären 8 Isomere theoretisch möglich. Der Eichelquercit ist rechtsdrehend. In jüngster Zeit ist es POWER und TUTIN¹⁾ gelungen, in den Blättern von *Gymnema silvestre* eine zweite und zwar linksdrehende Modifikation des Quercits aufzufinden.

Aus *Polygala amara* gewann CHODAT²⁾ eine dem Quercit isomere Substanz: Polygalit. Über dieselbe ist aber weiterhin nichts Näheres bekannt geworden. Ein im Tier- und Pflanzenreiche weit verbreiteter cyclischer 6-wertiger Alkohol ist der Inosit, zuerst aus Muskeln dargestellt: „Inosinsäure“ LIEBIG, „Inosit“ SCHERER³⁾, später fand VOHL⁴⁾ die Identität des aus unreifen Bohnenhülsen dargestellten „Phaseomannit“ mit Inosit, und seither ist Inosit in geringer Menge (0,3—0,7 Proz.) in einer sehr großen Zahl von Pflanzen nachgewiesen⁵⁾, so daß man ihn den allgemein verbreiteten Pflanzenstoffen zurechnen kann. Der „Nucit“ aus Nußblättern [TANRET und VILLIERS⁶⁾] ist ebenfalls nur Inosit, ebenso nach MAQUENNE⁷⁾ die „Damböse“ von GIRARD. Nach MAQUENNES Untersuchungen verschwindet der Inosit mit zunehmender Reife in den Bohnenhülsen. Bei der Keimung inositfreier Samen wird Inosit neu gebildet. Doch fehlen ausführliche Arbeiten über die quantitativen Verhältnisse des Inosits im Stoffwechsel im übrigen ganz. Die Darstellungsmethode für Inosit arbeiteten MARMÉ⁸⁾ und FICK⁹⁾ aus. Das Pflanzenmaterial wird mit heißem 60—70-proz. Alkohol übergossen, nach einigen Tagen koliert, und der Rückstand des Alkohol-extraktes zur Gewinnung des Inosits mit basischem Bleiacetat behandelt.

Inositreaktionen: Die Probe von SCHERER. Die Substanz wird auf dem Platinblech mit HNO_3 fast bis zur Trockene eingedampft, und sodann NH_3 und CaCl_2 zugefügt, und damit gänzlich eingedunstet; es tritt bei Gegenwart von Inosit eine roserote Färbung ein. Probe von SEIDEL¹⁰⁾: Man versetzt die mit HNO_3 eingedunstete Probe statt mit CaCl_2 mit NH_3 und Strontiumacetat, worauf eine Grünfärbung und ein violetter Niederschlag entsteht; es lassen sich so noch 0,8 mg Inosit nachweisen.

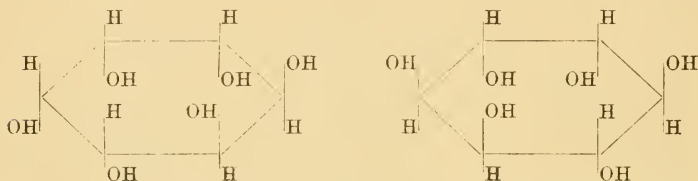
MAQUENNE¹¹⁾ erkannte den Inosit zuerst als Hexamethylenderivat. Die prozentische Zusammensetzung des Inosits ist diejenige der Hexosen: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$; seine Konstitution:



Der natürliche Inosit ist optisch inaktiv und läßt sich nicht in optisch

1) J. B. POWER u. FR. TUTIN, Proc. chem. soc., Vol. XX, p. 87 (1904); Journ. chem. soc., Vol. LXXXV, p. 624 (1904). — 2) R. CHODAT, Arch. des scienc. phys. et nat. Genève, 1888, p. 590. — 3) LIEBIG, Ann. chim. phys. (3), Tome XXIII, p. 163 (1848); SCHERER, Lieb. Ann., Bd. LXXIII, p. 322 (1850). — 4) H. VOHL, Lieb. Ann., Bd. XCIX, p. 125 (1856); Bd. CI, p. 50 (1857); Bd. CV, p. 330 (1858). — 5) Lit. bei HUSEMANN-HILGER, Pflanzenstoffe, Bd. I, p. 158; LIPPMANN, Chemie der Zuckerarten, p. 579. — 6) TANRET u. VILLIERS, Compt. rend., Tome LXXXIV, p. 393 (1877); Tome LXXXVI, p. 486 (1878). — 7) MAQUENNE, Compt. rend., Tome CIV, p. 1853 (1887). — 8) MARMÉ, Lieb. Ann., Bd. CXXIX, p. 222 (1864); Chem. Centr. 1887, p. 452. — 9) R. FICK, Ber. chem. Ges., Bd. XX, Ref. p. 320 (1887). — 10) J. SCHERER, Lieb. Ann., Bd. LXXXI, p. 375 (1852); SEIDEL, Dissert. Dorpat, 1884. — 11) MAQUENNE, Compt. rend., Tome CIV, p. 1719 (1887); Tome CIX, p. 812; MAQUENNE u. TANRET, ibid., Tome CX, p. 86; Ann. chim. phys. (6), Tome XXII, p. 264; COMBES, Compt. rend., Tome CX, p. 46 (1889).

wirksame Modifikationen spalten. In der Inositformel ist kein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten. Deshalb ist es von hohem Interesse, daß MAQUENNE¹⁾ sicherstellen konnte, daß Methyläther optisch aktiver Inositmodifikationen im Pflanzenorganismus vorkommen. Der Pinit, aus dem Harze von *Pinus Lambertiana* $C_7H_{14}O_6$, ist nach MAQUENNE rechtsdrehend und als Methyläther von d-Inosit aufzufassen. Identisch ist damit der von GIRARD aus dem Milchsafte von Kautschuk liefernden Lianen von Madagaskar beschriebene „Matezit“ oder „Bornesit“²⁾. Hingegen liefert nach TANRET³⁾ der in Quebrachorinde vorkommende Quebrachit $C_7H_{14}O_6$ beim Kochen mit JH Jodmethyl und l-Inosit, ist also l-Inosit-Methyläther. Die einzige Möglichkeit, diese Racemie beim Inosit durch Konfigurationsformeln auszudrücken, besteht darin, daß man die Formeln in folgender Weise schreibt:



Doch ist dieses Forschungsgebiet bisher von den Chemikern kaum in Angriff genommen worden.

Inosit wird von Bakterien unter Bildung von Gärungsmilchsäure verarbeitet [VOHL⁴⁾]. Das überaus interessante biochemische Problem des Inosits bedarf noch einer umfassenden Untersuchung.

Bemerkenswert ist, daß SCHULZE und WINTERSTEIN⁵⁾ bei der Untersuchung einer phosphorhaltigen Substanz aus dem Samen von *Brassica nigra* Abspaltung von Inosit beobachten konnten.

Nach VINCENT und DELACHANAL⁶⁾ kommt als Begleitstoff des Quercins in Eichen noch ein dem Inosit isomerer 6-wertiger Alkohol, Quercin, vor, welcher aber aliphatischer Natur sein soll. Quercin gibt die SCHERERSche Inositprobe. Diese Substanz ist noch näher aufzuklären.

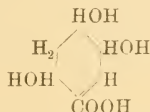
Von den wenigen besser gekannten hydroaromatischen Säuren ist die wichtigste die Chinasäure. Aus der Chinarinde, in der sie stets Alkaloidsalze bildend reichlich vorkommt, und außerdem als Kalksalz gefunden wird, gewannen bereits 1790 HOFMANN⁷⁾ und 1806 VAUQUELIN⁸⁾ unsere Säure. Chinasäure findet sich jedoch in den verschiedensten Pflanzen: in Rübenblättern [v. LIPPMANN⁹⁾], in Wiesenheu, in *Vaccinium*blättern [O. LOEW¹⁰⁾] und anderen Pflanzenteilen, deren Auf-

1) S. Ann. 11, p. 567. — 2) Vgl. auch FLINT u. TOLLENS, Lieb. Ann., Bd. CCLXXII, p. 288 (1893). — 3) TANRET, Compt. rend., Tome CIX, p. 908 (1889). — 4) VOHL, Ber. chem. Ges., Bd. IX, p. 984 (1876); HILGER, Lieb. Ann., Bd. CLX, p. 333. — 5) SCHULZE u. WINTERSTEIN, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXII, p. 90 (1896); WINTERSTEIN, Ber. chem. Ges., Bd. XXX, p. 2299 (1897). Vgl. unten über Anhydro-oxymethylen-diphosphorsäure. — 6) C. VINCENT und DELACHANAL, Compt. rend., Tome CIV, p. 1855 (1887). — 7) HOFMANN, Crells Ann., 1790, Bd. II, p. 314. — 8) VAUQUELIN, Ann. de chim., Tome LIX, p. 113 (1806). Ferner HENRY u. PLISSON, Ann. chim. phys. (2), Tome XLI, p. 325 (1829); BAUP, ibid., Tome LI, p. 56 (1832). Bereitung aus der Chinarinde: J. E. DE VRIJ, Chem. Centr., 1896, Bd. I, p. 937. — 9) v. LIPPMANN, Ber. chem. Ges., Bd. XXXIV, p. 1159 (1901). — 10) O. LOEW, Journ. prakt. Chem., Bd. XIX, p. 309; Bd. XX, p. 476 (1879).

zählung z. B. bei HUSEMANN und HILGER¹⁾ gegeben ist. Beim Destillieren chinasäurehaltigen Materials erhält man Hydrochinon. Bei Oxydation der Chinasäure mit Braunstein und H_2SO_4 wird Chinon gebildet [STENHOUSE²⁾]. Mit konzentrierter HCl , auf $140-150^\circ$ erhitzt, spaltet die Chinasäure CO_2 ab und es entstehen Hydrochinon und p-Oxybenzoesäure [HESSE³⁾]. Bei Behandlung mit NaOH aber liefert die Chinasäure Protokatechusäure. Chinasäure ist eine Tetraoxy-hexahydrobenzoesäure $\text{C}_6\text{H}_7 \cdot (\text{OH})_4 \cdot \text{COOH}$, in welcher die Stellung der OH-Gruppen noch nicht sichergestellt ist. Von Wichtigkeit ist die Bildung von Protokatechusäure bei der Verarbeitung von Chinasäure durch Bakterien [LOEW, EMMERLING⁴⁾], und es ist nicht ausgeschlossen, daß bei der Entstehung von Protokatechusäure und deren Derivaten im Pflanzenorganismus die Chinasäure eine wichtige Rolle als Intermediärprodukt spielt. Auf die Beziehungen der Chinasäure zur Bildung von Hydrochinon und Arbutin in Pflanzen wurde bereits p. 544 hingewiesen.

Chinasäure scheint allgemein eine treffliche Kohlenstoffquelle für Bakterien und Pilze darzustellen, was schon NÄGELI hervorgehoben hat.

Eine zweite hydroaromatische Säure ist die Shikimisäure, aus den Früchten des giftigen *Illicium religiosum*, $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_5$ [EIJEMAN⁵⁾]; ein wenig Shikimisäure ist auch in *Illic. anisatum* vorhanden. Diese Säure liefert beim Erhitzen unter Verlust von $2\text{H}_2\text{O}$ p-Oxybenzoesäure. Sie ist eine Tetrahydro-trioxybenzoesäure von der Konstitution:



Die genannten hydroaromatischen Säuren dürften wohl kaum die einzigen vorkommenden sein. Man darf vermuten, daß verschiedene alicyclische Säuren in kleiner Menge zu den allgemein verbreiteten Bestandteilen von Pflanzenorganen gehören.

§ 7.

Die als Gerbstoffe oder als Gerbsäuren bezeichneten Phenol- und Phenolsäurederivate.

Die große Menge der als „Gerbstoffe“ bezeichneten Pflanzen-substanzen haben als gemeinsame Charaktere den zusammenziehenden Geschmack, die adstringierende Wirkung auf die Schleimhäute, die schwärzliche Reaktion mit Eisensalzen, die Fällbarkeit mit Eiweiß, Leim, Alkaloiden, Kaliumbichromat, und sie liefern endlich leicht braun und rot gefärbte Oxydationsprodukte. In größter Menge sind die Gerbstoffe in der Rinde und in Gallen enthalten; aber in vielen Fällen auch sehr reichlich in Früchten, Blättern, Holz. Obwohl durchgängig aromatische Verbindungen, so sind die „Gerbstoffe“ doch Stoffe höchst verschiedener Provenienz und differentier Beschaffenheit. Von den älteren Chemikern

1) HUSEMANN-HILGER, Pflanzenstoffe, Bd. II, p. 1399. — 2) J. STENHOUSE, Journ. prakt. Chem., Bd. XXXV, p. 145 (1845). — 3) O. HESSE, Lieb. Ann., Bd. CC, p. 232 (1880). — 4) O. LOEW, Ber. chem. Ges., Bd. XIV, p. 451 (1881); O. EMMERLING, Centr. Bakt. (II), Bd. X, p. 338 (1903). — 5) EIJEMAN, Rec. trav. chim., Tome IV, p. 32 (1885); Ber. chem. Ges., Bd. XXIV, p. 1278 (1891); Bd. XX, Ref. p. 67.

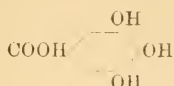
war es zuerst BERZELIUS¹⁾, welcher sich gründlich mit den verschiedenen Gerbstoffen befaßte (1827). BRACONNOT²⁾ gewann 1831 zuerst Pyrogallol aus der Gallussäure; LIEBIG³⁾, STENHOUSE⁴⁾ und spätere Forscher erweiterten die chemische Kenntniss von diesen Pflanzstoffen bedeutend. Den rotbraun und dunkelbraun gefärbten Produkten, welche schon beim Abdampfen der wässerigen Lösungen, besonders nach Zusatz von etwas Säure aus den Gerbsäuren entstehen, und welche im Pflanzenorganismus selbst reichlich in Rinden, reifenden Früchten gebildet werden, gaben STÄHELIN und HOFSTETTER⁵⁾ den Namen Phlobaphene. HESSE, HLASIWETZ, GRABOWSKI⁶⁾ zeigten, daß die natürlichen Phlobaphene in der That den künstlich aus Gerbstoffen erhaltenen Produkten sehr ähnlich sind. Für das Phlobaphen der Eichenrinde konnte speziell BÖTTINGER⁷⁾ die Übereinstimmung mit dem künstlichen „Eichenrot“ dartun. Diesem Autor zufolge läßt sich beim Rindenrot eine ungerade Zahl von H-Atomen durch Brom ersetzen. Wahrscheinlich existiert eine Reihe isomerer Rindenfarbstoffe. Die Oxydationsfähigkeit der Gerbstoffe zeigt sich auch in ihrer kräftig reduzierenden Wirkung auf alkalische Metallsalzlösungen. Die Bildung der Phlobaphene äußert sich mitunter direkt in einer Rötung von Rindenstücken an der Luft, wie es TSCHIRCH⁸⁾ bei *Cinchona* beobachtete. HOPPE-SEYLER⁹⁾ hat interessante Parallelen zu der Bildung der braunen Huminfarbstoffe beim Erhitzen von Zucker gezogen (vgl. Bd. I, p. 227).

STRECKER¹⁰⁾ hat zuerst darauf aufmerksam gemacht, daß eine Reihe von Gerbsäuren beim Kochen mit Säuren Zucker abspaltet, und man hat in der Folge viele Gerbstoffe als glykosidische Substanzen angegeben. Doch scheint es als ob man in dieser Richtung etwas zu weit gegangen wäre.

Gallusgerbsäure, Tannin ist der Gerbstoff der Eichengallen: der Knopperrn und südeuropäischen Eichengallen (LOEWE¹¹⁾), der orientalischen Gallen von *Querc. infectoria*, aber auch der chinesischen Gallen (*Rhus semialata*). Sie wurde 1793 durch DEYEUX entdeckt. SCHEELE gewann durch Gärung aus Tannin zuerst die Gallussäure oder Pyrogallolkohlensäure. Gallusgerbsäure ist in verschiedenen Organen einer großen Zahl von Pflanzen gefunden. Mit Gallusgerbsäure ist identisch der Gerbstoff der Theeblätter¹²⁾, der Castanearinde (TRIMBLE¹³⁾), des Castaneaholzes, des Sumach, der Hülsen von *Caesalpinia coriaria*, der Blätter von *Arcto-*

1) BERZELIUS, Jahresber., Bd. VII, p. 248 (1828); Pogg. Ann., Bd. X, p. 257 (1827). Frühere Arbeiten: BERTHOLLET, Ann. chim., Tome I, p. 239 (1790); DEYEUX, *ibid.*, Tome XVII, p. 1 (1793); CADET, Ann. chim. phys. (2), Tome IV, p. 404 (1817); SERTUERNER, Schweigg. Journ., Bd. IV, p. 410 (1812). — 2) BRACONNOT, Ann. chim. phys. (2), Tome XLVI, p. 206 (1831); STENHOUSE, *ibid.* (3), Tome VIII, p. 249 (1843). — 3) LIEBIG, Ann. chim. phys. (2), Tome LVII, p. 417 (1834); auch PELOUZE, Pogg. Ann., Bd. XXIX, p. 180 (1833); Bd. XXXVI, p. 29 (1835); MULDER, Journ. prakt. Chem., Bd. XLVIII, p. 90 (1849); Berzelius' Jahresber., Tome XXIX, p. 224 (1850). — 4) STENHOUSE, Berzelius' Jahresber., Bd. XXIV, p. 361 (1845). — 5) C. STÄHELIN u. HOFSTETTER, Lieb. Ann., Bd. LI, p. 63 (1844); vgl. früher DÖBEREINER, Ann. chim. phys. (2), Tome XXIV, p. 335 (1823). — 6) HESSE, Lieb. Ann., Bd. CIX, p. 343; HLASIWETZ, *ibid.*, Bd. CXLIII, p. 305; GRABOWSKI, *ibid.*, Bd. CXLV, p. 1. — 7) BÖTTINGER, Lieb. Ann., Bd. CCII, p. 269 (1880); Bd. CCLVII, p. 248 (1890); Ber. chem. Ges., Bd. XVII, p. 1123 (1884). — 8) TSCHIRCH, Chem. Centr., 1891, Bd. I, p. 583. — 9) HOPPE-SEYLER, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XIII, p. 85. — 10) STRECKER, Lieb. Ann., Bd. XC, p. 328 (1854). — 11) J. LOEWE, Zeitschr. analyt. Chem., Bd. XIV, p. 46 (1875). — 12) Vgl. ROCHLEDER, Lieb. Ann., Bd. LXIII, p. 202 (1847); HILGER u. TRETZEL, Chem. Centr. 1894, Bd. I, p. 204. — 13) H. TRIMBLE, Chem. Centr., 1892, Bd. I, p. 54; Bd. II, p. 72.

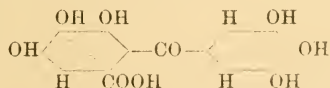
staphylos, und vieler anderer Pflanzen. Freie Gallussäure wurde ebenfalls als Begleiter des Tannins sehr häufig gefunden. Gallussäure hat die Konstitution:



Als Reaktionen werden angegeben: Rotfärbung mit Cyankaliumlösung, welche verschwindet und beim Schütteln wiederkehrt [YOUNG¹⁾]; Rotfärbung mit einer ammoniakhaltigen Lösung von Ammoniumpikrat, welche nach einigen Sekunden einer grünen Farbe Platz macht [DUDLEY²⁾]. Fällt man nach HARNACK³⁾ wässrige Tanninlösung mit Bleizucker und fügt reichlich Kalilauge hinzu, so erhält man eine rotgefärbte Flüssigkeit. Wird Gallussäure mit Bleizucker versetzt, so entsteht ein karminder Niederschlag, der sich auf Zusatz von Kalilauge zu einer himbeerroten, an der Luft nachdunkelnden Flüssigkeit löst. Das Tanninbleisalz ist in KOH schwer, das gallussäure Bleisalz in KOH leicht löslich. Mit schwefliger Säure werden die roten alkalischen Lösungen schmutziggelb gefärbt.

Die wässrigen Tanninlösungen besitzen kolloidale Eigenschaften. Sie werden von verschiedenen Pilzen und Bakterien leicht zersetzt, Vorgänge, welche als „Tanningärung“ seit langem bekannt sind [LAROCQUE, ROBIQUET⁴⁾]. MÜNTZ⁵⁾ zeigte, daß bei der Spaltung des Tannins durch *Penicillium* Gallussäure entsteht. FERNBACH⁶⁾ isolierte ein Enzympräparat: „Tannase“, welches auf Tannin wirksam ist, zuerst aus *Penicillium*. Die *Aspergillus*-Tannase spaltet nach POTTEVIN⁷⁾ auch Gallussäure-Gelatine-Verbindung, ferner auch Salizylsäureester.

Hinsichtlich der Konstitution des Tannins konnte bisher eine sichere Ansicht nicht begründet werden. STRECKER und die älteren Autoren sahen die Gallussäure als Glykosid an, in neuerer Zeit hat aber auch POTTEVIN⁸⁾ sich dahin geäußert, daß das Tannin ein Digallussäureglykosid sei. Demgegenüber versuchte SCHIFF⁹⁾ zu zeigen, daß man das Tannin als Digallussäure-Anhydrid aufzufassen habe und gab ihm als Konstitutionsformel:

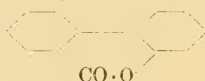


Tanninlösungen sind optisch aktiv, rechtsdrehend. Definitive Beweise für irgend eine Anschauung bezüglich der Konstitution des Tannins stehen noch aus. Beachtenswert ist die mehrfach geäußerte Ansicht, daß das Tannin keine einheitliche Substanz repräsentiert. WALDEN¹⁰⁾

1) S. YOUNG, Chem. News, Vol. XLVIII, p. 31 (1883). — 2) DUDLEY, Ber. chem. Ges., Bd. XIV, Ref. p. 1121 (1881). — 3) HARNACK, Arch. Pharm., Bd. CCXXXIV, p. 537 (1900). — 4) A. LAROCQUE, Lieb. Ann., Bd. XXXIX, p. 97 (1841); ROBIQUET, Ann. chim. phys. (3), Tome XXXIX, p. 453 (1853). — 5) MÜNTZ, Ber. chem. Ges., Bd. X, p. 1173 (1877). — 6) A. FERNBACH, Compt. rend., Tome CXXXI, p. 1214 (1900); A. MANEA, Sur les Acides Gallotannique et Digallique. Thèse, Genève 1904. — 7) H. POTTEVIN, Compt. rend., Tome CXXXI, p. 1215 (1900). — 8) POTTEVIN, ibid., Tome CXXXII, p. 704 (1901). Utz, Chem.-Ztg., Bd. XXIX, p. 31 (1905). Methyloctannin: J. HERZIG u. R. TSCHERNE, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVIII, p. 989 (1905). Ferner A. MANEA l. c. — 9) H. SCHIFF, Chem.-Ztg. Bd. XX, p. 865 (1896); Bd. XIX, p. 1680 (1895). Auch GÜNTHER, Ber. pharm. Ges., Bd. V, p. 297 (1895); SCHIFF, Chem. Centr., 1897, Bd. I, p. 411. — 10) WALDEN, Ber. chem. Ges., Bd. XXX, p. 3151; Bd. XXXI, p. 3167 (1898).

konnte Fraktionen von verschiedener optischer Aktivität darstellen; er meint, daß das Molekulargewicht des Tannins 2—4mal so groß als dasjenige des Digallussäure-Anhydrides $C_{14}H_{10}O_9$ anzunehmen sei. Über das Jodbindungsvermögen von Tannin hat BÖTTINGER¹⁾ Untersuchungen angestellt. Erwähnt sei, daß SCHIFF²⁾ versucht hat, durch Kondensation von Pyrogallolkarbonsäure und Phloroglucinkarbonsäure mit Phosphoroxychlorid zu gerbstoffartigen Diphenolkarbonsäuren zu gelangen.

Ellagsäure, eine Gerbsäure, welche um 2H weniger als Gallusgerbsäure enthält: $C_{14}H_8O_8$, wurde von BRACONNOT³⁾ zuerst aus Galläpfeln dargestellt, von VAUQUELIN⁴⁾ auch in Phaseolus nachgewiesen, und späterhin noch von einer größeren Reihe anderer Fundorte angegeben. BARTH und GOLDSCHMIEDT⁵⁾, welche sich in neuerer Zeit mit Ellagsäure befaßten, stellten sie aus den Früchten von Caesalpinia coriaria her; auch Eichenrinde, das Rhizom von Potentilla tormentilla enthalten Ellagsäure. Ellagsäure ist gelb gefärbt. Sie leitet sich nach GRAEBE⁶⁾ von dem dem Xanthon isomeren Biphenylmethyloid



ab, und ist am besten durch das folgende Konstitutionsbild darzustellen:



In Algarobilla gab ZÖLFFEL⁷⁾ eine Gerbsäure $C_{14}H_{10}O_{10}$ an, welche sich leicht in Ellagsäure und Wasser aufspalten läßt.

Eichenrindengerbsäure ist nach ETTI⁸⁾ $C_{17}H_{16}O_9$ und nicht identisch mit Tannin, wie BERZELIUS angenommen hatte; ihr Begleiter ist in der Eichenrinde Ellagsäure. Bei einer wiederholten Darstellung gewann ETTI Präparate von der Zusammensetzung $C_{20}H_{20}O_9$; BÖTTINGER⁹⁾ nimmt die Formel $C_{19}H_{16}O_{10}$ an. Es handelt sich durchweg um amorphe Präparate. Über die Darstellung sind ferner die Arbeiten von GRABOWSKY¹⁰⁾ und OSER¹¹⁾ zu vergleichen. Nach BÖTTINGER enthält die Formel 5 acetylierbare Gruppen und 1 Ketonsauerstoff. ETTI meinte, es handle sich um eine Trimethylpropyldigallussäure. LOEWE¹²⁾ und auch BÖTTINGER hielten die Gerbsäure für eine glykosidische Substanz. Darüber stehen Aufklärungen noch aus. ETTI erhielt beim Kochen der

1) BÖTTINGER, Chem.-Ztg., Bd. XXI, p. 460; Bd. XX, p. 984. — 2) H. SCHIFF, Lieb. Ann., Bd. CCXLV, p. 35 (1888). — 3) BRACONNOT, Ann. chim. phys. (2), Tome IX, p. 181 (1818). — 4) VAUQUELIN, Ann. chim. phys. (2), Tome XXXVII, p. 173 (1828); STROHMER, Monatsh. Chem., Bd. II, p. 539 (1881). — 5) BARTH u. GOLDSCHMIEDT, Ber. chem. Ges., Bd. XI, p. 846 (1878); Bd. XII, p. 1237 (1879); Wien. Akad. Sitzungsber., Bd. LXXIX (II), p. 491 (1879); GOLDSCHMIEDT u. JAHODA, Chem. Centr., 1892, Bd. I, p. 777; COBENZL, Sitzungsber. Wien. Akad., Bd. LXXXII (II), p. 506 (1880). — 6) C. GRAEBE, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVI, p. 212 (1903). — 7) G. ZÖLFFEL, Arch. Pharm., Bd. CCXXIX, p. 123. — 8) ETTI, Wien. Akad., Bd. LXXXI (II), p. 495 (1880); Monatsh. Chem., Bd. I, p. 262 (1881); Ber. chem. Ges., Bd. XVII, p. 1820 (1884); Monatsh. Chem., Bd. X, p. 647 (1889). — 9) C. BÖTTINGER, Ber. chem. Ges., Bd. XIV, p. 1598; Bd. XVI, p. 2710 (1883). — 10) GRABOWSKY, Lieb. Ann., Bd. CXLV, p. 1. — 11) OSER, Sitzungsber. Wien. Akad., Bd. LXXII, p. 165 (1876). — 12) J. LOEWE, Zeitschr. analyt. Chem., Bd. XX, p. 208 (1881).

Säure nur Gallussäure, keinen Zucker. Mit H_2SO_4 gekocht, liefert die Eichenrindengerbsäure Eichenrot $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_6$ (?), welches mit dem natürlichen Rindenphlobaphen der Eiche identisch sein soll. Die Eichenrindengerbsäure reduziert FEHLINGS Lösung und gibt eine grüne Eisenreaktion.

Eichenholzgerbsäure soll nach BÖTTINGER¹⁾ ein Digallussäuremethylläther sein. ETTI²⁾ nimmt neuerdings an, daß die in Wasser sehr wenig löslichen Ketongerbsäuren in der Pflanze als wasserlösliche Magnesiumsalze vorkommen. Die Säuren sollen eine homologe Reihe bilden, und zwar:

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_9$	Gerbsäure von slawonischer Stieleiche
$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_9$	„ „ Eichenrinde
$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_9$	„ „ Buchenrinde
$\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_9$	„ „ Hopfenzapfen

Auch die Säure C_{15} ist bekannt. Die Säure C_{17} soll die Eichenrindengerbsäure sein. Doch sind wohl alle diese Formeln noch sehr unsicher.

Der prozentische Gehalt der Eichenrinde an Gerbsäure kann nach TRIMBLE³⁾ bei *Quercus incana* bis auf 22 Proz. steigen.

Katechin, der kristallisierbare Hauptbestandteil des „Acacia-katechu“, aus dem Kernholze von *Acacia Catechu*, sowie des „Gambir“ von *Orouparia Gambir*, wurde bereits 1821 durch RUNGE⁴⁾ aufgefunden. Gutes Gambir ist fast reines Katechin. ZWENGER gewann zuerst das Brenzkatechin aus dieser Substanz. In der Kalischmelze erhielt HLASIWETZ Protokatechusäure und Phloroglucin aus Katechin. Nach GAUTIER⁵⁾ soll Katechin auch im Mahagoniholz vorkommen. Die Formel des Katechins ist nach den neuesten Feststellungen von KOSTANECKI und TAMBOR⁶⁾ $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_6 + 4\text{H}_2\text{O}$ und enthält 5 OH-Gruppen. Nach PERKIN⁷⁾ sind im Gambir mehrere durch ihren Wassergehalt verschiedene Modifikationen von Katechin zugegen. Die Katechine färben einen mit HCl befeuchteten Holzspan rot. Die im Katechu gleichzeitig vorkommende Katechugengerbsäure ist nach ETTI⁸⁾ ein phlobaphenartiges Derivat des Katechins. Das Cyanomac lurin von *Artocarpus integrifolia* dürfte nach PERKIN⁹⁾ ein katechinartiger Stoff sein, welcher an Stelle des Brenzkatechinringes einen Resorcinring enthält. Wenig bekannt sind die Gerbsäuren der „Kino“ genannten Gerbstoffmaterialien des Handels. Das „Kino“ von *Pterocarpus Marsupium* enthält Kinogerbsäure, über welche BERGHOLZ¹⁰⁾, sowie WHITE¹¹⁾ Mitteilungen gemacht haben. Das Kinoin, welches ETTI¹²⁾ aus Malabarkino beschrieben

1) BÖTTINGER, Ber. chem. Ges., Bd. XX, p. 761 (1887). — 2) ETTI, Sitzungsber. Wien. Akad., Bd. XCVIII (IIb), p. 636 (1890). — 3) H. TRIMBLE, Americ. Journ. pharm., 1894, p. 299. — 4) Vgl. DÖBEREINER, Schweigg. Journ., Bd. LXI, p. 378 (1831); SVANBERG, Pogg. Ann., Bd. XXXIX, p. 161 (1836); WACKENRODER, Lieb. Ann., Bd. XXXVII, p. 306 (1841); ZWENGER, ibid., p. 320; DELEFFS, Berzelius' Jahresber., Bd. XXVII, p. 284 (1848); NEUBAUER, Lieb. Ann., Bd. XCVI, p. 337 (1855). — 5) GAUTIER, Compt. rend., Tome LXXXVI, p. 668 (1878); Tome LXXXV, p. 342 (1877). — 6) KOSTANECKI u. TAMBOR, Ber. chem. Ges., Bd. XXXV, p. 1867 (1902); KARNOWSKI u. TAMBOR, ibid., p. 2408; KOSTANECKI, ibid., p. 2410. Auch CLAUSER, ibid., Bd. XXXVI, p. 101 (1903). — 7) PERKIN u. YOSHITAKE, Proc. chem. soc., Vol. XVIII, p. 309; Journ. chem. soc., Vol. LXXXI, p. 1160 (1902); PERKIN, Proc. chem. soc., Vol. XX, p. 171 (1904). — 8) ETTI, Wien. Akad. Bd. LXXXIV (II), p. 553. Über Gambirrot auch DIETERICH, Ber. pharm. Ges., Bd. VII, p. 153 (1897). — 9) A. G. PERKIN, Proc. chem. soc., Vol. XX, p. 170 (1904). — 10) BERGHOLZ, Dissert. Dorpat, 1884. — 11) E. WHITE, Chem. Centr., 1904, Bd. I, p. 33. — 12) ETTI, Ber. chem. Ges., Bd. XI, p. 1879 (1878).

hatte, konnte von WHITE¹⁾ nicht erhalten werden. Die Kinosorten von australischen Eucalyptusarten enthalten nach SMITH und MAIDEN²⁾ kristallinische, in heißem Wasser nicht lösliche Bestandteile, die als Eudesmin $C_{26}H_{30}O_8$ und Aromadendrin $C_{29}H_{26}O_{12} + 3 H_2O$ beschrieben wurden.

Chebulsinsäure, angegeben von FRIDOLIN³⁾ aus den Früchten der *Terminalia Chebula* (Myrobalanen), ist kristallisierbar, gibt bei der Spaltung unter Wasseraufnahme Gallussäure und eine Gerbsäure $C_{14}H_{14}O_{10}$. Nach ADOLPHI⁴⁾ enthält sie 4 OH-Gruppen, und ist nicht als glykosidische Gerbsäure anzusehen. Sie fällt Leimlösungen und gibt eine blauschwarze Eisenreaktion.

Die übrigen Gerbsäuren sind noch viel weniger untersucht, als die bereits genannten. In allem scheint es sich um hoch zusammengesetzte Stoffe zu handeln, welche zur Gallussäure und Ellagsäure, vielleicht auch noch anderen verwandten Säuren in Beziehung stehen, und methylierte, anhydrierte Derivate komplexer Natur vorstellen. Eine Anzahl von ihnen ist glykosidischer Natur, wenn auch dies nicht so häufig vorkommen mag, als früher angenommen wurde. Abgesehen von der Einteilung in glykosidische und nichtglykosidische Gerbsäuren kann man mit KUNZ-KRAUSE⁵⁾ auch noch unterscheiden nach den Ausgangsverbindungen („Tannogene“ nach KRÄMER): 1. Aromatische Oxyssäuren der Benzol- und Styrolreihe. 2. Oxydations- und Kondensationsprodukte solcher Oxyssäuren: Ketongerbsäuren ETTI. 3. Gerbsäuren mit Glukose- oder Phloroglucinrest: Glukotannoide, Phloroglukotannoide. Nach Mitteilungen von KUNZ-KRAUSE⁶⁾ aus jüngster Zeit sollen endlich cykliche Fettsäuren als Begleiter der Gerbstoffe auftreten, von welchen die Cyklogallipharsäure aus Galläpfeln bisher isoliert worden ist. Diese Säure: $C_{20}H_{34}(OH) \cdot COOH$ dürfte eine den Cyclohexenkarbonsäuren ähnliche Konstitution haben. Die Untersuchungen auf dem Gebiete der Gerbsäuren haben bedeutende Schwierigkeiten, da meist ein Gemisch verschiedener Anhydride derselben, überdies aus differenten Reihen vorliegt, und aus Stoffen besteht, welche leicht veränderlich, schwer trennbar und häufig kolloidalen Charakters sind. In dieser Richtung findet man in der vergleichenden Untersuchung von FRIDOLIN³⁾ manche Belehrungen. Auch sei auf die Studien über Bromderivate der Gerbsäuren von BÖTTINGER⁷⁾ hingewiesen.

Eine kurze Aufzählung verschiedener Gerbsäuren in botanischer Anordnung nach ihrer Abstammung sei hier angeschlossen.

Filixgerbsäure, aus dem Stamme von *Polystichum Filix mas*; Tannaspidsäure MALIN⁸⁾, soll glykosidisch sein; neuerdings von REICH⁹⁾ untersucht. — Gerbsäuren aus *Aspidium athamanticum* (Rhiz. *Pannae*) [HEFFTER¹⁰⁾]. — Von Moosen ist Diceranungerbsäure bekannt, bei zahlreichen Arten in den Zellmembranen nachgewiesen [CZAPEK¹¹⁾]. Hemlockrindengerbsäure aus *Abies canadensis*, nach BÖTTINGER¹²⁾: $C_{20}H_{18}O_{10}$,

1) WHITE, Chem. Centr., 1903, Bd. I, p. 1413. — 2) H. G. SMITH, Chem. Centr., 1897, Bd. I, p. 170; MAIDEN u. SMITH, *ibid.*, p. 611. — 3) A. FRIDOLIN, Dissert. Dorpat, 1884; Sitz.-Ber. Dorpater Naturforsch. Ges., 1884, p. 131; Chem. Centr., 1885, p. 62. — 4) W. ADOLPHI, Chem. Centr., 1893, Bd. I, p. 34. — 5) H. KUNZ-KRAUSE, Pharm. Ztg., Bd. XLII, No. 90 (1897); Chem. Centr., 1897, Bd. II, p. 1176; Schweiz. Wochenschr. Pharm., 1898, p. 424; Chem. Centr., 1899, Bd. I, p. 559. Zur Konstitution der Gerbstoffe aus der Pyrogallol- und Brenzkatechinreihe: M. NIERENSTEIN, Chem.-Ztg., 1905, No. 7, p. 84. — 6) H. KUNZ-KRAUSE, Arch. Pharm., Bd. CCXLII, p. 256 (1904); Journ. prakt. Chem., Bd. LXIX, p. 385 (1904). — 7) C. BÖTTINGER, Ber. chem. Ges., Bd. XVII, p. 1123 (1884). — 8) MALIN, Lieb. Ann., Bd. CXLIII, p. 276 (1867). — 9) R. REICH, Arch. Pharm., Bd. CCXXXVIII, p. 648 (1900). — 10) HEFFTER, Chem. Centr., 1897, Bd. I, p. 660. — 11) CZAPEK, Flora, Bd. LXXXVI, p. 365 (1899). — 12) BÖTTINGER, Ber. chem. Ges., Bd. XVII, p. 1041 (1884).

homolog der Eichenrindengerbsäure. — Sequojagerbsäure aus den Zapfen der *Sequoia gigantea*: HEYL¹⁾: $C_{21}H_{20}O_{10}$.

Erlenholzgerbsäure, von *Alnus glutinosa*, glykosidisch, gibt Brenzkatechin: DREYKORN und REICHARDT²⁾. Erlenrindengerbstoff: STENHOUSE³⁾. Kastaniengerbsäure in allen Teilen des Baumes: ROCHLEDER, LUCA, NASS⁴⁾; nach ROCHLEDER stimmt die Gerbsäure aus den Nadeln der *Abies pectinata* damit vollständig überein. Gerbsäure aus Zuckerrübensaft: LIPPMANN⁵⁾, gibt in der Alkalischmelze Protokatechusäure, mit Baryt behandelt Kaffeensäure. Gerbsäure aus *Polygonum bistorta* (Rhizom): BJALOBRZESKI, BRODSKI⁶⁾: ein wasserlösliches Gallophloroglukotannoid und ein wasserunlöslicher Gerbstoff. Man erhält durch fraktioniertes Aussalzen mit NaCl Fraktionen verschiedener Löslichkeit und verschiedener Zusammensetzung. Glukotannoide aus Rhenunwurzel. GILSON⁷⁾ stellte 2 neue Glukotannoide dar: Glukogallin $C_{13}H_{16}O_{10}$, kristallisiert, wird nicht durch Gelatine und Eiweiß gefällt; verdünnte H_2SO_4 spaltet es in Gallussäure und Dextrose. Tetrarin $C_{32}H_{32}O_{12}$, kristallisierbar, wird von verdünnter Säure gespalten unter Bildung von Traubenzucker, Gallussäure, Zimmtsäure und Rheosmin. Letzteres: $C_{10}H_{12}O_2$ ist ein Aldehyd; endlich wurde Katechin in Rhabarber nachgewiesen. Nymphaeagerbsäuren: FRIDOLIN⁸⁾. Perseagerbsäure aus *Persea Lingua-Rinde*: $C_{17}H_{17}O_9$: ARATA⁹⁾, gibt bei der trockenen Destillation Pyrokatechol. Desgleichen der Gerbstoff aus *Alcornocorinde* [HARTWICH¹⁰⁾]. Sorbitannsäure, aus den Früchten von *Sorbus Aucuparia* [VINCENT und DELACHANAL¹¹⁾], steht dem Kaffeegerbstoff nahe. Ratanhiagerbsäure aus *Krameria triandra*: $C_{20}H_{20}O_9$, grüne Eisenreaktion; gibt bei der trockenen Destillation Brenzkatechin, in der Kalischmelze Phloroglucin und Protokatechusäure. Ratanhiarot soll sein $C_{20}H_{18}O_8$ [RAABE¹²⁾]. Tormentillgerbsäure aus *Potentilla Tormentilla*. Bablahgerbsäure (*Acacia arabica*): WILBUSZEWITCZ¹³⁾, gibt in der Kalischmelze Protokatechusäure. Cocagerbsäure $C_{17}H_{22}O_{10}$: WARDEN¹⁴⁾. Weingerbsäure (Oenotannin) gibt eine grüne Eisenreaktion, reduziert $AgNO_3$: GAUTIER¹⁵⁾. Mangrovegerbsäure, in der lufttrockenen Borke von *Rhizophora Mangle* bis 24 Proz. Eisengrünend, angeblich identisch mit der Gerbsäure von *Aesculus* und *Tormentilla* [TRIMBLE, BUSSE¹⁶⁾]. Gerbsäure der Jutebastfasern. Nach BEVAN und CROSS¹⁷⁾ steht der aromatische Bestandteil der Jutefaser den Gerbstoffen nahe; in der Kalischmelze entsteht daraus Phloroglucin und Protokatechusäure. Paullinitannsäure aus Guarana (*Paullinia sorbilis*): GREENE¹⁸⁾. Gerbsäure der Mangiferafrucht: AVEQUIN¹⁹⁾. Gerb-

1) HEYL, Pharm. Centralhalle, Bd. XLII, No. 25 (1901); Gerbstoff des Gerstenkorns: H. SEYFFERT, Wochenschr. Brauerei, Bd. XXI, p. 483 (1904). — 2) DREYKORN u. REICHARDT, Dingl. polytechn. Journ., Bd. CXCIV, p. 157 (1870). — 3) STENHOUSE, Chem. Centr., 1843, p. 48. — 4) ROCHLEDER, Journ. prakt. Chem., Bd. C, p. 346 (1867); S. DE LUCA, Ber. chem. Ges., Bt. XIV, p. 2251 (1881); P. NASS, Just bot. Jahresber., 1884, Bd. I, p. 143. — 5) V. LIPPMANN, Ber. chem. Ges., Bd. XXXI, p. 674 (1898). — 6) BJALOBRZESKI, Just bot. Jahresber., 1900, Bd. II, p. 6; BRODSKI, Biochem. Centr., 1903, Ref. No. 532. — 7) EUG. GILSON, Compt. rend., Tome CXXXVI, p. 385 (1903). — 8) S. Ann. 3, p. 574. — 9) ARATA, Ber. chem. Ges., Bd. XIV, p. 2251 (1881). — 10) C. HARTWICH u. DÜNNENBERGER, Arch. Pharm., Bd. CCXXXVIII, p. 341 (1900). — 11) VINCENT u. DELACHANAL, Chem. Centr., 1887, p. 633. — 12) A. RAABE, Just Jahresber., 1881, Bd. I, p. 118. — 13) WILBUSZEWITCZ, Ber. chem. Ges., Bd. XIX, p. 349 (1886). — 14) C. J. WARDEN, Chem. News, Vol. LVIII, p. 249 (1888). — 15) A. GAUTIER, Bull. soc. chim., Tome XXVII, p. 496 (1877). — 16) H. TRIMBLE, Contrib. Bot. Lab. Univ. Pensylvan., Vol. I, p. 50 (1892); W. BUSSE, Arbeit. kais. Gesundheitsamt, Bd. XV, p. 177 (1899). — 17) BEVAN u. CROSS, Chem. News, Vol. XLIV, p. 64 (1881). — 18) GREENE, Amer. journ. pharm. (4), Vol. VII, p. 388 (1877). — 19) AVEQUIN, Ann. chim. phys. (2), Vol. XLVII, p. 20 (1831).

säuren der Fruchtschalen von *Punica Granatum* angeblich glykosidisch ¹⁾. Hederagerbsäure: POSSELT ²⁾. Gerbstoffe der Fruchtschalen von *Vitis vinifera*: GIRARD und LINDET ³⁾. Leditannsäure aus den Blättern von *Ledum*: WILLIGK ⁴⁾. Rhodotannsäure aus *Rhododendron ferrugineum*: R. SCHWARZ ⁵⁾. Callutannsäure aus *Calluna vulgaris*: ROCHLEDER ⁶⁾. Gentianagerbsäure aus *Gent. Burseri*: VILLE ⁷⁾. Eine glykosidische Gerbsäure in den Blättern von *Lawsonia inermis*: RIJN ⁸⁾. Tabakgerbsäure soll mit Kaffeesäure verwandt sein: SAVERY ⁹⁾. Rubitannsäure in den Blättern von *Rubia tinctorum*: WILLIGK ¹⁰⁾. Galitannsäure in *Gal. verum* und *G. Aparine*: SCHWARZ ¹¹⁾. Aspertannsäure aus *Asperula odorata*: R. SCHWARZ ¹²⁾.

Chinagerbsäure der Chinarinden, SCHWARZ, HLASIWETZ, KÜHL ¹³⁾, soll glykosidisch sein und bei der Spaltung Chinarot und Zucker liefern. Bei der trockenen Destillation entsteht Brenzkatechin. Nach BEITTER ¹⁴⁾ gibt diese Gerbsäure, ebenso die Guaranagerbsäure, die Digitalinreaktion mit Fe-haltiger Schwefelsäure nach KELLER-KILIANI. Chinovagerbsäure ist die Gerbsäure aus *China nova*: $C_{24}H_{18}O_8$ [HLASIWETZ ¹⁵⁾]. Helianthsäure nannten LUDWIG und KROMEYER ¹⁶⁾ die glykosidische Gerbsäure aus den Samen von *Helianthus annuus*.

*Die „Gerbstoffreaktionen“; Bemerkungen über den Begriff
„Gerbstoff“ in der Botanik.*

Die Bevorzugung der leicht anzustellenden mikrochemischen Farbenreaktionen seitens der Botaniker anatomischer Richtung hat es mit sich gebracht, daß der Begriff der „Gerbstoffe“ in der Botanik ein viel zu weiter und unbestimmt geworden ist. Gewöhnlich wurde sogar nur nach dem Ausfalle der Eisenprobe klassifiziert, und es braucht nicht erst erwähnt zu werden, daß Stoffe wie Eugenol, Vanillin, Homogentisin-säure, aber selbst Morphin auf diesem Wege von „Gerbstoffen“ nicht unterschieden werden können. Ausführlicher ist auf diese Kritik REINITZER ¹⁷⁾ eingegangen, welcher vorschlug, die Benennung „Gerbstoffe“ ganz in der chemischen Physiologie zu vermeiden, und als solche nur jene Substanzen zusammenzufassen, welche tatsächlich zum Gerben benutzt werden.

Immerhin kann man die üblichen mikrochemischen Proben mit der nötigen Reserve und Kritik ganz wohl zum Aufsuchen der als „Gerbsäuren“ zusammengefaßten Phenolsäurederivate benutzen, zumal wenn die chemische Analyse des Materials Hand in Hand mit der mikroskopischen Untersuchung angestellt wird. Statt der gewöhnlichen wässe-

1) RIJN, Die Glykoside, (1900), p. 327. — 2) POSSELT, zit. bei Husemann-Hilger, l. c., p. 969. — 3) A. GIRARD u. LINDET, Bull. soc. chim. (3), Tome XIX, p. 583 (1898); Quebrachogerbstoff aus dem Holz von *Schinopsis Balansae* Engl.: M. NIERENSTEIN, Chem. Centr. 1905, Bd. I, p. 936. — 4) E. WILLIGK, Lieb. Ann., Bd. LXXXIV, p. 363 (1852). — 5) R. SCHWARZ, Lieb. Ann., Bd. LXXXIV, p. 361 (1852). — 6) ROCHLEDER, Lieb. Ann., Bd. LXXXIV, p. 354 (1852). — 7) VILLE, Just bot. Jahresb., 1877, p. 631. — 8) VAN RIJN, l. c., p. 326. — 9) T. J. SAVERY, Journ. chem. soc., 1884, Vol. I. — 10) WILLIGK, Lieb. Ann., Bd. LXXXII, p. 339 (1852). — 11) SCHWARZ, ibid., Bd. LXXXIII, p. 57 (1852). — 12) SCHWARZ, ibid., Bd. LXXX, p. 333 (1851); VIELGUTH, Vierteljahrsschr. prakt. Pharm., Bd. V, p. 193. — 13) R. SCHWARZ, Lieb. Ann., Bd. LXXX, p. 330 (1851); HLASIWETZ, Lieb. Ann., Bd. LXXIX, p. 129 (1851); H. KÜHL, Just bot. Jahresber., 1902, Bd. II, p. 34. — 14) BEITTER, Arch. Pharm., Bd. CCXXXV, Heft 2 (1897). — 15) HLASIWETZ, Lieb. Ann., Bd. LXXIX, p. 130. — 16) LUDWIG u. KROMEYER, Arch. Pharm. (2), Bd. XCIX, p. 1, 285. — 17) F. REINITZER, Ber. bot. Ges., Bd. VII, p. 187 (1889).

rigen FeCl_3 -Lösung verwendet MOELLER¹⁾ FeCl_3 in wasserfreiem Äther gelöst, sodann auch Liquor ferri acetici oder auch zitronensaures Eisenoxydammoniak. MOLL²⁾ legt die Organstückchen zunächst 8—10 Tage in konzentrierte Kupferacetatlösung ein und behandelt sodann mit Eisenacetat. LOEW und BOKORNY³⁾ legten Algen zum Gerbstoffnachweis für 12—24 Stunden in kaltbereitete konzentrierte FeSO_4 -Lösung ein. Die rotbraune Fällung der Gerbsäuren mit Kaliumbichromat wendete SANIO⁴⁾ zuerst an. Meist haben die Gerbsäuren auch stark reduzierende Eigenschaften, was schon 1822 DÖBEREINER⁵⁾ hinsichtlich Silber- und Quecksilbersalzen beobachtete. Auch Osmiumsäure wird reduziert [DUFOR, STADLER⁶⁾]. GARDINER⁷⁾ empfahl Ammoniummolybdat in konzentriertem Chlorammonium gelöst als Gerbstoffreagens: es gibt mit Gerbsäuren einen gelben Niederschlag. Natriumwolframat mit essigsaurem Na gemischt, gibt eine braune oder gelbe Fällung [BRAEMER⁸⁾]. FEHLINGS Lösung wird von vielen, aber nicht von allen Gerbsäuren stark reduziert, darüber sind die Angaben von LIDFORSS⁹⁾ zu vergleichen.

Da es sich häufig um Pyrogallol- und Gallussäurederivate handelt, ist auch die NASSESche Jodreaktion in vielen Fällen brauchbar. Mit Schwefelammon geben Gerbsäurelösungen oft gelbe, rote, braune Färbungen [EITNER und MEERKATZ¹⁰⁾]. NESSLERS Reagens gibt mit vielen aromatischen Stoffen Farbenreaktionen, auch mit Gerbsäuren braune Niederschläge [MOORE¹¹⁾]. Auch die braunrote Färbung, welche Gerbstoffe in alkalischer Lösung durch Oxydation annehmen, kann unter Umständen benutzt werden. Mit Phenylhydrazin in alkalischer Lösung gibt Tannin nach BÖTTINGER¹²⁾ eine grünblaue Färbung, nicht aber Gallussäure und Pyrogallol.

Alkalikarbonate, Ammoniak, organische Basen fällen Gerbsäuren häufig in den Zellen selbst aus [WATSON, J. AF KLERCKER¹³⁾]; es entstehen feine Tröpfchen oder stäbchenförmige Ausscheidungen. Auch die Koffeinfällungen in Spirogyrazellen, die „Proteosomen“ LOEW und BOKORNYs „aktives Albumin“ zählen vielleicht hierher. Gallussäure wird aber durch die genannten Reagentien nicht gefällt. Ferner vermag Methylenblau im Innern der Zellen Gerbsäureniederschläge zu erzeugen [PFEFFER¹⁴⁾]. WAAGE¹⁵⁾ fand, daß Phloroglucin durch Methylenblau ebenfalls niedergeschlagen wird. Bei PFEFFER ist sodann Näheres über die Gerbstofffällung durch Ammoniumkarbonat („Aggregationsphänomen“) einzusehen.

Auch Antipyrin fällt Gerbstoffe [CROUZEL¹⁶⁾].

- 1) H. MOELLER, Ber. bot. Ges., Bd. VI, p. LXIX (1888). — 2) J. W. MOLL, Rec. trav. chim., Tome III, p. 363 (1885); Just bot. Jahresber., 1884, Bd. I, p. 84. — 3) LOEW u. BOKORNY, Bot. Centr., Bd. XXXIX, p. 370 (1889). Vgl. auch NICKEL, Farbenreakt. der Kohlenstoffverbindungen (1890), 2. Aufl., p. 66. — 4) SANIO, Bot. Ztg., 1863, p. 17; WESTERMAIER u. WAGNER, Dissert. Göttingen, 1887; NICKEL, l. c., p. 73. — 5) DÖBEREINER, Schweigg. Journ., Bd. XXXV, p. 114 (1822). — 6) J. DUFOR, S. STADLER: Just bot. Jahresber., 1886, Bd. I, p. 7. — 7) W. GARDINER, Proc. Cambridge Phil. Soc., 1884, p. 588. — 8) L. BRAEMER, Bull. soc. hist. nat. Toulouse 1889; Bot. Centr., Bd. XXXVIII, p. 820 (1889). — 9) LIDFORSS, Bot. Centr., Bd. LIX, p. 281 (1894). — 10) EITNER u. MEERKATZ, Just bot. Jahresber., 1886, Bd. II, p. 287. — 11) SP. MOORE, Journ. roy. microsc. soc., Vol. X, p. 533 (1890); Journ. Linn. soc., Vol. XXVII, p. 527 (1891). — 12) C. BÖTTINGER, Lieb. Ann., Bd. CCLVI, p. 341 (1890). — 13) W. WATSON, Pharm. Journ. Tr. (3), Vol. IX, p. 46 (1878); J. AF KLERCKER Gerbstoff-, vakholen (1888), p. 42. — 14) W. PFEFFER, Untersuch. botan. Instit. Tübingen, Bd. II, p. 231 (1886). — 15) TH. WAAGE, Chem. Centr., 1890, Bd. II, p. 1030. — 16) E. CROUZEL, Chem. Centr., 1902, Bd. II, p. 1347.

Quantitative Gerbstoffbestimmung.

Für physiologische exakte Untersuchungen ist eine brauchbare Bestimmungsmethode der Gerbsäuren kaum vorhanden; man war vor allem bemüht, Methoden ausfindig zu machen, welche der chemischen Praxis genügen, doch ist vielleicht selbst dieses Ziel noch nicht völlig erreicht worden. Die ältesten Methoden bedienten sich der Ausfällung der Gerbsäuren durch verdünnte Gelatinelösung (DAVY, MEUNIER und WARINGTON, G. MÜLLER), andere der Absorption der Gerbstoffe durch frische enthaarte Tierhaut [BELL-STEPHENS, HAMMER, MUNTZ und RAMSPACHER¹⁾], weitere Methoden der Ausfällung durch Schwermetallsalze [BOUSSINGAULT²⁾] und endlich der Oxydation durch KMnO_4 in saurer oder alkalischer Lösung [LÖWENTHAL, POUCHET³⁾]. JEAN⁴⁾ wollte die Jodabsorption der Gerbsäuren zu deren Bestimmung anwenden.

Als die brauchbarste Methode gilt die von LÖWENTHAL⁵⁾ begründete Methode, den Wert der gerbstoffhaltigen Lösung für Kaliumpermanganat vor und nach Ausfällung der Gerbstoffe durch Leimlösung oder Hautpulver zu bestimmen und aus der Differenz auf den Gerbstoffgehalt zu schließen. In der Praxis begnügt man sich mit der Ermittlung der Differenz der Trockenrückstände des wässerigen Extraktes der Gerbmaterien vor und nach Behandlung mit Hautpulver⁶⁾. Eine Beschreibung der Methode von LÖWENTHAL, mit den Vereinfachungen, welche HAMMER eingeführt hat, findet sich in den analytischen Handbüchern, z. B. jenem von FRESSENIUS⁷⁾. DIEUDONNÉ⁸⁾ schlug vor, aus der Dichtendifferenz des Extraktes vor und nach Behandlung mit Hautpulver den Gerbstoffgehalt zu ermitteln. Es ist vorteilhaft, die Behandlung mit Hautpulver mit Hilfe einer Schüttelmaschine vorzunehmen. Ein Nachteil dieser Methode ist darin gelegen, daß nicht alle Hautpulverpräparate gleich geeignet sind. SCHMITZ-DUMONT⁹⁾ erreichte gute Erfolge mit Formalingelatine statt Hautpulver. Die Extraktstoffe der Haut sind vor der Benutzung des Pulvers sorgfältig auszuwaschen. Nach COUNCLER und SCHRÖDER¹⁰⁾ reduzieren 34,36 Teile Tannin so viel KMnO_4 , wie 63 Teile reiner Oxalsäure. ULBRICHT¹¹⁾ empfiehlt die Permanganatlösung auf Eisen oder Oxalsäure, und nicht auf Tannin zu stellen. WISLICENUS¹²⁾ gibt an, daß ein Tonerdepräparat das Hautpulver ersetzen könne.

Man hat auch kolorimetrische Verfahren für die Gerbstoffbestimmung mit FeCl_3 ermittelt [DURIEN, JEAN¹³⁾]. Zur Anwendung der FEHLING-

1) MUNTZ u. RAMSPACHER, Ann. chim. phys., 1875, p. 86. — 2) BOUSSINGAULT, Agronomie, Tome VI, p. 141 (1878); FLECK, Wagners Jahresber. techn. Chem., 1860, p. 531; EDER, Dingl. polytechn. Journ., Bd. CCXXIX, p. 81 (1878). — 3) LÖWENTHAL, Zeitschr. analyt. Chem., Bd. XVI, p. 33, 201 (1877); POUCHET, Monit. scient. (3), Tome VI, p. 1130 (1876). — 4) F. JEAN, Bull. soc. chim., Tome XXV, p. 511 (1876); Chem. Centr., 1900, Bd. I, p. 1107; MUSSET, Pharm. Centralhalle, Bd. XXV, p. 179 (1884). — 5) LÖWENTHAL, l. c., Bd. XX, p. 91 (1881); SIMAND, Dingl. polyt. Journ. Bd. CCLI, p. 471 (1884); NÖTZLI, ibid., 1886; PROCTER, Ber. chem. Ges., Bd. XIX (1886); GANTTER, Chem. Centr., 1889, Bd. II, p. 945; PROCTER, Chem. Centr., 1894, Bd. II, p. 178. — 6) Vgl. Zeitschr. analyt. Chem., Bd. XXVIII, p. 111 (1889). — 7) FRESSENIUS, Quantitat. Analyse, Bd. II, p. 619. — 8) H. DIEUDONNÉ, Chem. Centr., 1886, p. 843. — 9) SCHMITZ-DUMONT, Chem. Centr., 1897, Bd. II, p. 394. Über Hautpulverbereitung auch BARTEL, Chem. Centr., 1893, Bd. I, p. 236. — 10) C. COUNCLER u. SCHRÖDER, Ber. chem. Ges., Bd. XV, p. 1373 (1882). — 11) ULBRICHT, Ber. chem. Ges., Bd. XVIII, p. 1116 (1885). — 12) H. WISLICENUS, Zeitschr. angew. Chem., Bd. XVII, p. 801 (1904). — 13) DURIEN, Arch. Pharm., Bd. XXII, p. 323 (1884); JEAN, Bull. soc. chim., 1885, Tome XLIV, p. 183; HINSDALE, Zeitschr. analyt. Chem., Bd. XXX, p. 365 (1891).

sehen Lösung für die Gerbstoffbestimmung hat SONNENSCHN¹⁾ festgestellt, daß 1 g CuO 0,4126 g Tannin und 0,4245 g Dextrose entspricht.

Erwähnt sei sodann das Verfahren von NEUBAUER²⁾, in welchem die Gerbsäuren durch Tierkohle absorbiert werden und der Titer des Extraktes auf KMnO_4 vor und nach der Extraktion bestimmt wird; dasselbe ist aber noch ungenauer als die Hauptpulververfahren. Ob das von FELDMANN³⁾ neuestens angegebene Verfahren, Tanninlösung in Gegenwart von Indigolösung und H_2SO_4 mit Chlorkalk zu titrieren, Vorteile bietet, muß erst durch Nachprüfung entschieden werden. Möglicherweise werden sich Verbesserungen der vorhandenen Methoden für exaktwissenschaftliche Zwecke noch durch passende Wahl der Extraktionsmittel [Aceton: TRIMBLE und PEACOCK⁴⁾] erreichen lassen. Das Hauptpulver ist inbezug auf seine Wirkungssphäre neuestens von PROCTER und BLOCKEY⁵⁾ untersucht worden, wobei es sich ergab, daß alle mehrwertigen Phenole und ihre Derivate mitabsorbiert werden. Sind Pflanzensäuren vorhanden, so wird das Hauptpulver mit Chromsulfat oder Chromalaun zu behandeln sein [SCHULTZE, JOHANSON⁶⁾]. Jedenfalls wird eine möglichst eingehende Untersuchung der auf Gerbstoffgehalt zu prüfenden Untersuchungsmaterialien auf Säuren, Eiweiß, Zucker, aromatische Bestandteile etc. vorausszuschicken sein, ehe man die derzeit von der Gerbstoffchemie gelieferten Methoden zu physiologischen Zwecken verwenden kann.

Gerbstoffe bei Algen.

Bei den heute vorliegenden Angaben über gerbstoffartige Verbindungen im Stoffwechsel der Algen läßt es sich schwer angeben, ob die vorkommenden Substanzen ebenso wie bei Phanerogamen kompliziert aufgebaute Gerbsäuren darstellen, oder mehrwertige Phenole, z. B. Phloroglucin, da eingehende analytische Studien fehlen und man ausschließlich auf die Deutung mikrochemischer Reaktionen angewiesen ist.

Von vorliegenden Tatsachen seien hier die Beobachtungen von LOEW und BOKORNY⁷⁾ über Vorkommen von silberreduzierenden Substanzen im Protoplasma lebender Algenzellen (Ursache dieser Reduktion ungewiß), ferner über die Bläuung des Plasma von Spirogyra durch Eisenvitriol angeführt. SCHNETZLER⁸⁾ erhielt Blaufärbung mit FeSO_4 und Niederschlagbildung auch im Alkoholextrakte verschiedener Süßwasseralgen; nach WILDEMAN⁹⁾ sind die Zygnumen und Mesocarpeen besonders gerbstoffreich, während die Cladophoren, Conferven, Vaucherien u. a. keinen „Gerbstoff“ nachweisen ließen. Nach OVERTON¹⁰⁾ enthalten auch die Stachelkugeln im Zellinhalte der Characeen in der Mehrzahl Gerbstoff. BERTHOLD¹¹⁾ machte darauf aufmerksam, daß die inneren Plasmaschichten bei Zygnuma und Mesocarpus von zahlreichen kleinen Gerbstoffvakuolen erfüllt sind; ferner zeigen die stark lichtbrechenden Tropfen in der

1) A. SONNENSCHN, Dingl. polytechn. Journ., Bd. CCLVI, p. 555 (1885). — 2) NEUBAUER, Zeitschr. analyt. Chem., Bd. X, p. 1 (1871). — 3) P. FELDMANN, Pharm. Ztg., Bd. XLVIII, p. 255 (1903). — 4) H. TRIMBLE u. PEACOCK, Chem. Centralbl., 1893. Bd. II, p. 1003. — 5) PROCTER u. BLOCKEY, Chem. Centralbl., 1903, Bd. II, p. 153. — 6) SCHULTZE, Dingl. polytechn. Journ., Bd. CLXXXII, p. 155; E. JOHANSON, Pharm. Zeitschr. für Rußland, 1883, p. 577. — 7) O. LOEW u. TH. BOKORNY, Pflüg. Arch., Bd. XXV, p. 150; Bd. XXVI, p. 50 (1881); Biol. Centr., Bd. I, p. 193 (1881); Chem. Ursach. des Lebens, 1881. — 8) J. B. SCHNETZLER, Bot. Centr., Bd. XVI, p. 157 (1883). — 9) E. DE WILDEMAN, Bull. soc. bot. Belg., Tome XXV, p. 125 (1886). — 10) OVERTON, Bot. Centr., Bd. XLIV, p. 5 (1890). — 11) BERTHOLD, Protoplasmanehank (1886), p. 56.

Umgebung des Zellkernes bei Braunalgen Gerbstoffreaktionen. Die „Physoden“ CRATOS¹⁾ sind nach ihren Reaktionen reich an Phloroglucin oder an Phloroglucinderivaten. Auch HUNGER²⁾ äußert sich dahin, daß diese Gebilde, welche HANSTEEN³⁾ als „Fukosankörnchen“ beschrieben hatte, vielleicht Phloroglukoside enthalten.

Verschiedene Autoren, wie WILDEMAN, sehen die gerbstoffartigen Substanzen der Algen als Materialien an, welche im Stoffwechsel wieder Verwendung finden: derselben Meinung ist BOKORNY⁴⁾ bezüglich des „Gerbstoffes“ von Spirogyra. Diese Ansichten sind naturgemäß recht unsicher.

Gerbstoffe bei Pilzen.

Gerbstoffartige Substanzen scheinen aus noch unbekannten Gründen bei Pilzen eine weniger bedeutungsvolle Rolle zu spielen, doch fehlen den Pilzen solche Stoffe nicht. Besonders die dauerhaften Fruchtkörper der Polyporeen enthalten nach den Beobachtungen von SOROKIN⁵⁾ und O. NAUMANN⁶⁾ Gerbstoffe, weniger die Agaricineen mit weichem Fruchtkörper. Durchschnittlich enthalten die Polyporeen nach NAUMANN 0,293 Proz., die Agaricineen 0,005 Proz. „Gerbstoff“. Bei manchen Stereumarten (St. sanginolentum, spadiceum) scheint der Inhalt besonderer Hyphen einen rotbraunen als „Gerbstoff“ angesprochenen Stoff zu führen, welcher an der Luft blutrote Färbung annimmt [KINDERMANN⁷⁾]. Natürlich können im Pilz vorkommende Gerbstoffe auch aus dem Substrat aufgenommen sein; doch sind nicht alle gerbstoffhaltiges Material bewohnenden Pilze nach NAUMANN selbst gerbstoffführend. GOLDMANN⁸⁾ führt ferner Peziza inquinans als gerbstoffhaltig an. Genauere chemische Kenntnisse fehlen bezüglich der in Rede stehenden Substanzen fast völlig.

Entgegen den Angaben von JÖRGENSEN⁹⁾ konnte WILL¹⁰⁾ in Hefezellen mit dem Reagens von SEYDA¹¹⁾ (stark verdünnte Lösung von Goldchloridnatrium) keinen Gerbstoff nachweisen, ebensowenig mit Eisenreagentien.

Gerbstoffe bei Moosen und Farnen.

Einige aufgefundene Vertreter dieser Stoffgruppe bei Moosen und Farnen, wie die Dicranungerbsäure und Filixgerbsäure, wurden bereits oben erwähnt. Quantitative Untersuchungen über Verbreitung von Gerbsäuren in den genannten Pflanzengruppen stehen noch aus.

Gerbstoffe in Laubblättern.

Für die experimentelle Erforschung der Stellung der Gerbsäuren im pflanzlichen Stoffwechsel stellen die Blätter ein besonders günstiges Material dar, da dieselben häufig sehr reichlich Gerbstoffe zu bilden imstande sind und auch im isolierten Zustande künstlich ernährt oder beliebigen

1) E. CRATO, Bot. Ztg., 1893, Bd. I, p. 157. — 2) HUNGER, Jahrb. wiss. Bot., Bd. XXXVIII, p. 50 (1902). — 3) B. HANSTEEN, *ibid.*, Bd. XXIV, p. 317; Bd. XXXV, p. 611 (1900); L. KOCH, Dissert. Rostock, 1896. — 4) BOKORNY, Chem.-Ztg., 1896, No. 103. — 5) N. SOROKIN, Just bot. Jahresber., 1878, Bd. I, p. 448. — 6) O. NAUMANN, Bot. Centr., Bd. LXV, p. 254 (1896). — 7) V. KINDERMANN, Österr. bot. Zeitschr., 1901, p. 32. — 8) J. GOLDMANN, Pogg. Ann., Bd. LXVII, p. 129 (1846). — 9) JÖRGENSEN, Mikroorganismen d. Gärungsindustr., 4. Aufl., p. 5 (1898). — 10) H. WILL, Centr. Bakt. (II), Bd. VI, p. 807 (1900). — 11) A. SEYDA, Chem.-Ztg., Bd. XXII, p. 1085 (1898).

Versuchsbedingungen unterworfen werden können. Versuche von BÜSGEN¹⁾ scheinen in der Tat bereits erwiesen zu haben, daß Gerbsäuren aus zugeführtem Zucker in Blättern gebildet werden können: Blattstücke, welche auf 10-proz. Traubenzuckerlösung im Dunkeln gehalten wurden, zeigten nach 5—6 Tagen eine beträchtliche Zunahme ihres Gerbstoffgehaltes, während Kontrollobjekte auf reinem Wasser schwimmend die Gerbstoffvermehrung nur in geringem Maße zeigten. Allerdings sind diese Versuchsergebnisse noch vieldeutig.

Der Gerbsäuregehalt von Blättern steigt in manchen Fällen relativ sehr bedeutend. Teeblätter enthalten nach HILL²⁾ im Mittel 14,79 Proz. der Trockensubstanz an Gerbsäure [Digallussäureanhydrid nach HILGER und TRETZEL³⁾]; japanischer Tee enthält nach JUNKER VON LANDEGG⁴⁾ meist 14—16 Proz., aber auch bis 25 Proz. Gerbsäure; brasilianische Teesorten sind nach den Analysen von PECKOLT⁵⁾ bedeutend gerbstoffärmer als die chinesischen. KELLNER⁶⁾ und seinen Mitarbeitern MAKINO und OGASAWARA verdanken wir vergleichende Untersuchungen über den Gerbstoffgehalt der Teeblätter nach Alter und Jahreszeit. Mit fortschreitender Ausbildung der Blätter nimmt der Gerbsäuregehalt relativ zu (Bestimmung nach LÖWENTHAL). Die Blätter enthielten an Gerbstoff in Prozenten der Trockensubstanz:

Am 15. Mai	8,53 Proz.	am 15. September	11,32 Proz.
" 30. "	9,67 "	" 30. "	10,91 "
" 15. Juni	10,10 "	" 15. Oktober	11,21 "
" 30. "	10,25 "	" 30. "	11,27 "
" 15. Juli	9,40 "	" 15. November	11,34 "
" 30. "	10,44 "	" 30. "	12,16 "
" 15. Aug.	10,75 "	" 15. Mai	11,11 "
" 30. "	11,09 "	(alte Blätter)	

Gleichzeitig nimmt die Trockensubstanz der Blätter an Menge zu. Ein großer Teil der als „Gerbstoff“ bestimmten Substanzen dürfte daher gewiß aplastischer Natur sein.

Die als „Sumach“ angewendeten Blätter von *Rhus coriaria* und anderen *Rhus*-Arten sind etwa so gerbstoffreich wie *Thea*: 13—15 Proz. Gerbstoffe. Analysen lieferten COUNCLER, LIDOW, MACAGNO⁷⁾. Der letztgenannte, welcher von Mitte Juni bis Mitte August obere und untere Blätter an den Zweigen von *Rhus coriaria* analysierte, fand die jüngeren Blätter gerbstoffreicher, und meint, es finde mit zunehmendem Alter der Blätter eine Abnahme von Gerbstoff statt. OSER⁸⁾ studierte den Gerbstoffgehalt der Blätter von *Quercus Cerris* und *pedunculata*; er fand Licht- und Schattenblätter ohne wesentliche Differenzen, der größte Gerbstoffgehalt war im Sommer, und gegen den Herbst waren die Blätter ärmer an Gerbsäuren.

1) M. BÜSGEN, Chem. Centr., 1894, Bd. I, p. 284. — 2) A. HILL, Ber. chem. Ges., Bd. XIV, p. 1582 (1881). — 3) A. HILGER u. TRETZEL, Forschungsber., 1894, Bd. I, p. 40. — 4) F. A. JUNKER VON LANDEGG, Just bot. Jahresber., 1886, Bd. II, p. 326. — 5) PECKOLT, Just bot. Jahresber., 1884, Bd. I, p. 183. — 6) O. KELLNER, MAKINO u. OGASAWARA, Landw. Versuchst., Bd. XXXIII, p. 373 (1887). — 7) COUNCLER, Zeitschr. Forst- u. Jagdwesen, 1883, p. 218; A. LIDOW, Journ. russ. chem.-phys. Gesellsch., 1888, Bd. I, p. 607; H. MACAGNO, Chem. News, Vol. XLI, p. 63; Ber. chem. Ges., Bd. XIII, p. 578 (1880). — 8) OSER, Sitz.-Ber. Wien. Akad., 1875, Bd. LXXII; HANDTKE, Chem. Ackersmann, 1866, p. 53.

	In Prozenten									
	März	April	Mai	—	Juni	Juli	August	Sept.	Okt.	Nov.
Cerris	6,48	5,16	6,19	7,91	7,32	7,36	7,19	8,66	6,35	5,14
pedunculata, Knospenzustand				6,77	6,93	7,50	7,10	7,26	—	—

Castaneablätter enthalten nach STELTZER¹⁾ 9 Proz. Gerbstoff. Sehr reich an Gerbsäuren sind nach den Analysen von MAIDEN²⁾ manche australische Eucalyptusarten in ihren Blättern: corymbosa Sm. 18,38 Proz., obliqua L'Hér. 17,2 Proz., stellulata 16,62 Proz.; auch Acacia vestita Ker. und Rhus rhodanthema F. v. Muell. besitzen sehr gerbstoffreiche Blätter.

Die Lokalisation der Gerbstoffe in den Laubblättern bedarf noch eingehender Untersuchungen. Nach TICHOMIROW³⁾ findet sich die Cockerbsäure in kleinen Vakuolen in den Mesophyllzellen der Cocablätter. Sehr oft wurden die Crassulaceenblätter untersucht, seit BOKORNY und LOEW⁴⁾ die Aufmerksamkeit auf die fein tröpfchenartigen Ausscheidungen in Zellsaft und Plasma von Echeveria mesophyllzellen lenkten, die man durch verdünntes Ammoniak, Koffein etc. erhalten kann („Proteosomen“, „Aggregation“). Nach WAGNERS⁵⁾ Angaben scheint es, als ob die gerbstoffreichen Blattzellen der Crassulaceen wenig Stärke produzieren würden. BOKORNY erzielte an den Gerbstoff führenden Zellen von Echeveria starke Eiweißreaktionen. Die Blätter von Vaccinium vitis Idaea L. enthalten in trockenem Zustande 5—8 Proz. einer Gerbsäure $C_{28}H_{29}O_{10}$ [KANGER⁶⁾]; etwas Gallussäure, vielleicht auch Ellagsäure, ist gleichfalls vorhanden. Das Maximum des Gerbsäuregehaltes dieser Blätter fällt, wie das Maximum ihres Arbutin- und Hydrochinongehaltes, in den Spätherbst. CLAASSEN⁷⁾ gab von den Blättern des Vaccinium macrocarpum Kinosaure an. Die trockenen Blätter der Ilex Cassine enthalten 7,39 Proz. Gerbstoff [VENABLE⁸⁾], Psidium Guajava 8,3 Proz. Tannin⁹⁾.

Sonst sei noch kurz hingewiesen auf die Angaben über den glykosidischen Gerbstoff in den Blättern von Cyclopia genistoides und Vogell („Cape tea“) durch CHURCH¹⁰⁾ und GREENISH¹¹⁾; Gerbsäure aus den Blättern von Eriodictyon californicum: HOLZHAUER¹²⁾; Gerbsäure der Blätter von Fraxinus excelsior: $C_{13}H_{16}O_7$: GINTL und REINITZER¹³⁾; Gerbsäure der Blätter von Hydrangea Thunbergii: TAMBA¹⁴⁾; die Gerbsäure von Pycnanthemum linifolium ist nach MOHR¹⁵⁾ vielleicht Kaffee-gerbsäure.

Gerbstoffe in der Rinde von Holzgewächsen.

Nächst den pathologischen Gallenbildungen sind die Rinden und Borken der Holzgewächse die gerbstoffreichsten Organe der Pflanzen.

1) STELTZER, Americ. journ. pharm., Vol. LII, p. 292 (1880). — 2) MAIDEN, Just. bot. Jahresber., 1888, Bd. I, p. 53; 1890, Bd. II, p. 308. — 3) TICHOMIROW, Just. bot. Jahresber., 1882, Bd. I, p. 415; WARREN, Pharm. journ. Tr., 1888, p. 185. — 4) BOKORNY, Ber. bot. Ges., Bd. VIII, p. 101, 112 (1890); KLEMM, ibid., Bd. X, p. 237 (1892); LOEW u. BOKORNY, Biol. Centr., Bd. XI, p. 1; KLEMM, Flora, 1892, p. 395; LOEW u. BOKORNY, Bot. Ztg., 1887, p. 849; Jahrb. wiss. Bot., Bd. XIX (1888); Flora, Ergänzb. 1892, p. 117; Botan. Centr., Bd. XL, p. 161 (1889); Ber. bot. Ges., Bd. X, p. 619 (1892). — 5) E. WAGNER, Dissert. Göttingen, 1887. — 6) A. KANGER, Arch. exp. Path., Bd. L, p. 46 (1903). — 7) CLAASSEN, Apothek.-Ztg., Bd. V, p. 335 (1890). — 8) VENABLE, zit. von HALE, Just. bot. Jahresber., 1893, Bd. II, p. 460. — 9) CAESAR u. LORENTZ, Just. bot. Jahresber., 1897, Bd. II, p. 41. — 10) CHURCH, Pharm. journ. Tr., Vol. XI, p. 693 (1881), 851; Ber. chem. Ges., Bd. XIV, p. 850 (1881). — 11) GREENISH, ibid., p. 549, 569. — 12) W. C. HOLZHAUER, Amer. journ. pharm., Vol. LII, p. 404 (1880). — 13) GINTL u. REINITZER, Sitz.-Ber. Wien. Akad., Bd. LXXXVI (II), p. 854 (1882). — 14) K. TAMBA, Arch. Pharm., Bd. CCXXIII, p. 823 (1886); Ber. chem. Ges., Bd. XIX, Ref. p. 105 (1886). — 15) CH. MOHR, Just. bot. Jahresber., 1876, Bd. II, p. 778.

Analytische Untersuchungen über Rindengerbstoffe liegen, da es sich um ein bedeutungsvolles praktisch-chemisches Gebiet handelt, in sehr großer Zahl vor; weniger gut sind wir aber über die Verteilung des Gerbstoffgehaltes in der Rinde von verschiedenen Teilen der Bäume, sowie über die Beziehungen des Gerbstoffgehaltes zum Vegetationsgange unterrichtet. OSER¹⁾ fand bei Querc. Cerris den Gerbstoffgehalt einjähriger Triebe im Frühjahr am kleinsten (3,17 Proz.) und bis zum Herbst zunehmend (3,64 Proz.); frische Triebe enthielten im Juni 3,26 Proz., im Oktober 5,44 Proz. Zu ähnlichen Ergebnissen war schon früher HANDTKE¹⁾ gekommen. ZEUMER²⁾ fand auch bei der Fichte in den Monaten des Wachstums den Gerbstoffgehalt in der Rinde junger Zweige am kleinsten; es ließ sich hier ferner feststellen, daß der Gehalt an leicht- und schwerlöslichen Gerbstoffen nach der Höhe der Baumstelle in der Rinde Schwankungen zeigt.

Auch die Lokalisation der Gerbstoffe in der Rinde bedarf wohl noch genauerer Feststellungen. Es ist das Parenchym: Markstrahlen, Phloëmparenchym, primäres Rindenparenchym, welches die größte Gerbstoffmenge führt, und in einer Reihe von Fällen wurde beobachtet, daß die Borkenschichten eher gerbstoffärmer waren als die inneren Rindenschichten, in anderen Fällen waren Unterschiede kaum bemerkbar. Wie es SMIRNOW³⁾ für Weidenarten sicherstellte, mögen die nördlichen Arten häufig tanninärmer sein, als die in wärmeren Klimaten heimischen Arten; doch waren in diesem Falle diese Differenzen nicht bedeutend, ebenso wenig wie die Gerbstoffansammlung im Herbst. Bei tropischen Pflanzen dürften sich aber immerhin die höchsten Werte für Rindengerbstoffgehalt ergeben haben. MAIDEN⁴⁾ führt für eine Reihe australischer Eucalyptus- und Acaciaarten für den Gerbstoffgehalt der Rinde Werte von über 30 Proz. an, ebenso auch für Casuarina und Proteaceen. So enthielt die Rinde bei Eucalyptus leucoxylon F. v. M. 41,09 Proz., Acacia decurrens 36,03 Proz., Banksia serrata 23,25 Proz. Gerbstoff; die Rinde von Persea Lingua nach ARATA⁵⁾ 24,63 Proz.; nach Angaben von MAFAT⁶⁾ und EBERMAYER⁷⁾ die Rinde von Aspidosperma Quebracho 16—20 Proz., Rhizophora 22—33 Proz., Chrysophyllum glycyphloeum 30 Proz., Weinmannia glabra 20—24 Proz., Arbutus Unedo 36,4 Proz., Pistacia terebinthus 25 Proz., Ceratonia Siliqua 50 Proz. Gerbstoff. ISHIKAWA⁸⁾ führt einige Zahlen für japanische Rinden an: Myrica rubra 10—15 Proz.; Punica Granatum 20,4 Proz., Quercus dentata: innere Rinde 7,4 Proz., äußere 2,64 Proz. Gerbstoff. TRIMBLE⁹⁾ fand für die Rinde von Castanopsis chrysophylla 18,92 Proz.; Quercus densiflora 16,92 Proz., Ostrya virginica 6,49 Proz. Gerbstoff. Von südeuropäischen Bäumen hat Pinus maritima nach CROUZEL¹⁰⁾ 20 Proz. Tanningehalt der Rinde; Quercus Prinos 9,07 Proz., Qu. coccifera 9,66 Proz. Gerbstoff [COUNCLER¹¹⁾]; Castanearinde 7,31 Proz. [TRIMBLE¹²⁾]; Rubus villosus 14—18,3 Proz. Tannin [HARMS¹³⁾]. Für die indische Alnus nitida gibt

1) S. Ann. 8, p. 581. — 2) ZEUMER, Tharander forstl. Jahrb., Bd. XXXVI, p. 141 (1886). — 3) A. SMIRNOW, Just bot. Jahresber., 1880, Bd. II, p. 781. — 4) S. Ann. 2, p. 582. — 5) ARATA, Ber. chem. Ges., Bd. XIV, p. 2251 (1881). — 6) E. MAFAT, Pharm. journ. Tr., 1892, No. 1156, p. 145. — 7) EBERMAYER, Physiolog. Chemie, p. 434 ff. (1882). — 8) J. ISHIKAWA, Chem. News, Vol. XLII, p. 274 (1880). — 9) H. TRIMBLE, Just bot. Jahresber., 1895, Bd. II, p. 381. — 10) CROUZEL, Pharm. Journ. Tr., 1892, No. 1179, p. 11. — 11) C. COUNCLER, Zeitschr. Forst- u. Jagdwesen, Bd. XVI, p. 543 (1884). — 12) TRIMBLE, Chem. News, Vol. LXVII, p. 7. — 13) H. HARMS, Amer. journ. pharm., 1894, p. 580.

JENTES¹⁾ 3,07 Proz. Rindengerbstoffgehalt an, für *Ceriops Roxburghiana* 10,36 Proz., *Cassia auriculata* in dünnen Zweigrinden 11,29 Proz., Wurzelrinde 0,24 Proz., junge Ausläufer 6,98 Proz., 3 mm starke Stammrinde 10,22 Proz.

Die Rinden unserer einheimischen Holzgewächse haben durchgängig niedrigeren Gerbstoffgehalt. Die Eichenrinden enthalten meist 9,5—11,5 Proz. Gerbstoff [SCHÜTZE²⁾], beste Eichenspiegelrinde des Handels 16—20 Proz. [HANAUSEK³⁾]. Bei den Weidenrinden übersteigt der Gesamtgerbstoffgehalt nach COUNCLER nicht 4,71 Proz. der lufttrockenen Substanz. Demselben Autor zufolge⁴⁾ enthalten im Mittel die Rinden von *Aesculus Hippocastanum* 1,87 Proz., *Sorbus Aucuparia* 7,26 Proz., *Picea excelsa* 8,35 Proz., *Abies pectinata* 7,46 Proz., *Larix decidua* 9,4 Proz. Gerbstoff. CRONQVIST⁵⁾ gibt folgende Zahlen an:

	Wassergehalt der Rinde	Gerbstoff bestimmt: mit KMnO_4	mit Hautpulver
Fichtenrinde 20-jähr.	40 Proz.	7 Proz.	9,1 Proz.
„ 40- „	57 „	6,9 „	7,8 „
„ 60- „	47 „	7,5 „	8,6 „
Kiefernrinde 10- „	46 „	7,6 „	8,4 „
„ 20- „	45 „	4,9 „	5,0 „
„ 40- „	36 „	3,6 „	4,5 „
<i>Abies canadensis</i>	35 „	6,9 „	7,7 „
<i>Quercus pedunculata</i>	25 „	11,3 „	11,5 „

Für Weidenrinde werden von einigen Seiten (HANAUSEK, EBERMAYER) Zahlen von 12—13 Proz. Gerbstoff angegeben; für Buchenrinde 3—4 Proz., Birkenrinde ebensoviel, Ulmenrinde 4—5 Proz. Die Alnusrinde kann (auch nach LAMASSY'S Angaben⁶⁾) bis 20 Proz. Gerbstoff enthalten.

Das Phlobaphen der Birkenrinde („Betulin“) studierte REICHARDT⁷⁾. Auch auf die Mitteilungen über den Rindengerbstoff von *Hamamelis virginica* [GRÜTTNER⁸⁾], Hamamelitannin $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_9 + 5\text{H}_2\text{O}$, sei kurz hingewiesen.

Gerbstoffe des Holzes.

Besonders im älteren Holze sind nicht selten große Mengen von Gerbsäuren vorhanden, sowie von den farbigen Oxydationsprodukten derselben, worauf zum Teil die dunkle Tingierung des Kernholzes (z. B. bei *Acacia*) zurückzuführen ist. Es handelt sich um Imbibition der Zellmembranen mit Gerbstoffen, um Vorkommen von Gerbstoff in den Füllmassen der Zelllumina, aber auch um Ablagerung in Spalten des Gewebes, wie beim kristallinischen Katechin von *Acacia Catechu*. Ebenso dürften bei der Dunkelfärbung des Eichenholzes (mal nero) Gerbstoffe eine Rolle spielen⁹⁾. Die „Rotholzbildung“ bei Tanne und Eiche, welche

1) JENTES, Just bot. Jahresber., 1896, Bd. II, p. 444. — 2) W. SCHÜTZE, Zeitschr. Forst- und Jagdwesen, Bd. X. p. 1 (1879). — 3) HANAUSEK, Zeitschr. allg. österr. Apothek.-Ver., 1879, p. 166. — 4) COUNCLER, Zeitschr. Forst- und Jagdwesen, Bd. XVI, p. 1 (1884). — 5) A. W. CRONQVIST, Just bot. Jahresber., 1884, Bd. II, p. 382. — 6) LAMASSY, Just bot. Jahresber., 1886, Bd. II, p. 318. — 7) REICHARDT, Pharm. Centralhalle, Bd. XL, No. 39 (1899); HÜNEFELD, Journ. prakt. Chem., Bd. VII, p. 53 (1836); HESS, ibid., Bd. XVI, p. 161 (1839). — 8) F. GRÜTTNER, Arch. Pharm., Bd. CCXXXVI, Heft 4 (1898). — 9) Vgl. CASORIA u. SAVASTANO, Rendic. Accad. Linc., Vol. V, p. 94 (1889); MER, Bull. soc. bot., Tome XXIV, p. 341 (1887).

MER¹⁾ studierte, ist in dieser Hinsicht noch nicht genug chemisch bekannt. Besonders die Markstrahlen des Holzes pflegen gerbstoffführend zu sein. Sehr reich an Gerbsäuren ist das „Quebracho colorado“-Holz des Handels (*Schinopsis Balansae* und *Lorentzii*), welches nach JEAN²⁾ 15,7 Proz. Tannin enthält. Kastanienholz enthält nach TRIMBLE 7,86 Proz. Gerbstoff. Im Mahagoniholze ist nach LATOUR und CAZENEUVE³⁾ Katechin vorhanden. Mit den Gerbsäuren des Eichenholzes hat sich neben BÖTTINGER⁴⁾ noch METZGER⁵⁾ näher befaßt. Splint und Kernholz führen hier denselben Gerbstoff $C_{15}H_{16}O_{11}$, der vom Rindengerbstoff verschieden ist, und ein Phlobaphen der Zusammensetzung $C_{33}H_{34}O_{13}$ liefert. Freie Gallussäure ist in Splint und Kernholz stets vorhanden.

Gerbstoffe von Rhizomen.

Abgesehen von einer Anzahl aus praktischen Interessen angestellten Analysen, ist an Tatsachen von wissenschaftlichem Werte erst sehr wenig auf diesem Gebiete bekannt. Die wenigen Untersuchungen über die Herkunft und die Ansammlung der gerbstoffartigen Substanzen in unterirdischen Stämmen sind weiter unten angeführt.

Sehr reich an Gerbsäuren sind die Rhizome von Polygonaceen. Die Wurzel des mexikanischen *Rumex hymenosepalus* Torr. enthält nach WITTMACK, KLINGER und BUJARD⁶⁾ 26—33,6 Proz. der Trockensubstanz an Gerbstoff; *Polygonum Bistorta* 15 Proz. [KREBS⁷⁾], daneben auch Gallussäure; *Polyg. amphibium* nach AUGHEY⁸⁾ 21,75 Proz. Gerbstoff. Die Rhabarberwurzel enthält nur etwa 2 Proz. Gerbstoff. Das Rhizom und die Wurzeln der *Krameria triandra* (*Leguminosae*) führen 8,4 Proz., *Kr. argentea* 7,2 Proz. Gerbstoff nach DUNWODY⁹⁾; WITSTEIN¹⁰⁾ gibt von der abgeschälten Wurzelrinde 20 Proz. Gerbsäure an. Das „Ratanhin“, welches seiner Zusammensetzung nach als Methyltyrosin aufzufassen ist, kommt nach FLÜCKIGER und KREITMAIR¹¹⁾ in der echten *Krameriawurzel* nicht vor. Methyltyrosin, damit identisch das Andirin, Geoffroyin, Angelin kennt man nur von der Rinde einiger *Andira*-arten (*inermis* und *spectabilis*¹²⁾).

Die Nymphaeaceenrhizome (*Nuphar*, *Nymphaea*) sind nach GRÜNING¹³⁾ und FRIDOLIN¹⁴⁾ sehr gerbstoffreich (8—10 Proz.); es ist eine Nuphar-gerbsäure $C_{56}H_{56}O_{37}$ beschrieben, eine Nymphaeagerbsäure und deren Phlobaphene. Als Spaltungsprodukte dieser Substanzen wurden Ellagsäure und Gallussäure erhalten. Aus dem Rhizom von *Potentilla Tormentilla* wurde eine Tormentillgerbsäure $C_{26}H_{22}O_{11}$ beschrieben¹⁵⁾.

1) E. MER, Compt. rend., Tome CIV, p. 376 (1887). — 2) F. JEAN, Bull. soc. bot., Tome XXVIII, p. 6 (1877). — 3) LATOUR u. CAZENEUVE, Arch. Pharm., Bd. CCVIII, p. 558 (1875). — 4) C. BÖTTINGER, Lieb. Ann., Bd. CCXXXVIII, p. 366. — 5) P. METZGER, Dissert., München 1896. — 6) WITTMACK, Verhandl. botan. Vereins Brandenburg, Bd. XXVIII, p. VIII (1887); A. KLINGER u. BUJARD, Zeitschr. angewandte Chem., 1891, p. 513. — 7) KREBS, Amer. journ. pharm., 1891, p. 476. — 8) AUGHEY, Just bot. Jahresber., 1876, Bd. II, p. 778. — 9) DUNWODY, Amer. journ. pharm., Vol. LXII, p. 166, (1890). — 10) WITSTEIN, Vierteljahrshchr. prakt. Pharm., Bd. III, p. 348, 485 (1854). — 11) FLÜCKIGER, Pharmacognosie, 3. Aufl., p. 390; KREITMAIR, Lieb. Ann., Bd. CLXXVI, p. 64 (1875). — 12) Vgl. HILLER, Just bot. Jahresber., 1894, Bd. II, p. 409; GINTL, Jahresber. Chem., 1869, p. 99. 1870, p. 237. — 13) W. GRÜNING, Just bot. Jahresber., 1881, Bd. I, p. 77. — 14) A. FRIDOLIN, *ibid.*, 1884, Bd. I, p. 140; Ber. chem. Ges., Bd. XVII, Ref. p. 487 (1884). — 15) Vgl. hierüber HUSEMANN u. HILGER, Pflanzenstoffe, 2. Aufl., p. 1004.

Die Wurzel der *Statice caroliniana* enthält nach REED¹⁾ über 17 Proz. Gerbstoff, die Wurzel der *Saxifraga ligulata* (Himalaya) nach HOOPER²⁾ 14,28 Proz. Gerbsäure. Im unteren Teil des Stammes der *Serenoa serrulata* (Palme) fand TRIMBLE³⁾ 5,48 Proz., in der Wurzel bis 7,58 Proz. eines der Eichenrindengerbsäure ähnlichen Gerbstoffes.

Das Rhizom von *Aspidium athamanticum* enthält nach ALTAN⁴⁾ 2,75 Proz. Tannin.

Gerbstoffe in Früchten.

Auch hier liegen nur analytische Daten ohne Berücksichtigung physiologischer Probleme vor. Viele Früchte sind ihres hohen Gerbstoffgehaltes wegen gesuchte Handelsartikel. So zeichnen sich die Hülsen einer Reihe von Leguminosen durch sehr hohen Gerbstoffgehalt aus. MAFAT⁵⁾ fand bei einer Reihe indischer und afrikanischer *Acacia*-arten 25—32 Proz. Gerbstoffgehalt der Hülsen. Die „Bablah“ des Handels, bestehend aus den Hülsen der *Ac. arabica*, untersuchte WILBUSZEWITZ⁶⁾ hinsichtlich ihrer Gerbsäuren näher. *Caesalpinia coriaria* W. („Dividivi“-Hülsen) enthält 30—45 Proz., *Caesalp. brevifolia* Benth. („Algarobilla“) sogar 68 Proz. Gerbsäuren. ZÖLFFEL⁷⁾ hat die Gerbsäuren der *Algarobilla* genauer bearbeitet. Sehr gerbstoffreich sind sodann die Früchte von *Terminalia* (Combretaceen), die *Myrobalanen* des Handels, welche 18—52 Proz. Gerbstoff führen⁸⁾. Die Fruchtschale von *Punica Granatum* enthält nach TRIMBLE⁹⁾ über 28 Proz. Gerbsäuren, angeblich glykosidischer Natur. Auch die Cupula der südeuropäischen Eichen ist gerbstoffreich, bei *Querc. Aegilops* („Valonia“) 36,6 Proz. Gerbstoff [JAHN¹⁰⁾].

Einige Fruchtgerbsäuren sind spezieller chemisch untersucht worden, so die Gerbsäure der Hopfenfruchtstände [ETTI, HAYDUCK¹¹⁾]: Hopfengerbsäure $C_{25}H_{24}O_{13}$, Hopfenphlobaphen $C_{50}H_{46}O_{25}$. Ferner die Paullinitannsäure aus dem Fruchtfleische der *Paullinia sorbilis* („Guarana“): GREENE¹²⁾; die in Gewürznelken zu 10—13 Proz. enthaltene Gerbsäure ist nach PEABODY¹³⁾ Gallusgerbsäure. Das Tannin der *Castaneopsis*-arten untersuchte TRIMBLE¹⁴⁾.

ISHIKAWA¹⁵⁾ fand in den Früchten von *Alnus firma* 25—27 Proz., in den Betelnüssen (*Areca Catechu*) 18 Proz. Gerbstoff.

Auch in vielen Samenschalen sind Gerbsäuren und Phlobaphene enthalten, im Samennährgewebe aber pflegen sie zu fehlen. Welcher Natur die gelbbraunen, rotbraunen bis dunkelbraunen Pigmente der Samenschalen sind, ist noch gänzlich unbekannt. Mikroskopische Untersuchungen über diese Farbstoffe lieferte CLAUDEL¹⁶⁾.

Über die Tanninbestimmung in Fruchtsäften sind die Angaben von HOTTER¹⁷⁾ zu vergleichen.

1) REED, *Americ. Journ. Pharm.*, Vol. LI, p. 442 (1879). — 2) D. HOOPER, *Chem. Centr.*, 1888, Bd. II, p. 1368. — 3) H. TRIMBLE, *Just bot. Jahresber.*, 1896, Bd. II, p. 453. — 4) A. ALTAN, *Journ. pharm. chim.* (6), Tome XVIII, p. 497 (1903). — 5) S. Ann. 6, p. 583. — 6) WILBUSZEWITZ, *Just bot. Jahresber.*, 1886, Bd. I, p. 224; Bd. II, p. 343. — 7) G. ZÖLFFEL, *Arch. Pharm.*, Bd. CCXXIX, p. 123 (1891). — 8) Vgl. COUNCLER, *Zeitschr. Forst- und Jagdwesen*, Bd. XVI, p. 543 (1884). — 9) TRIMBLE, *Americ. Journ. Pharm.*, Vol. LXIX, No. 12 (1897). — 10) H. JAHN, *Ber. chem. Ges.*, Bd. VIII, p. 2107 (1875). — 11) ETTI, *Lieb. Ann.*, Bd. CLXXX, p. 223 (1876); HAYDUCK, *Chem. Centr.*, 1894, Bd. I, p. 936. — 12) GREENE, *Amer. Journ. Pharm.*, Vol. XLIX, p. 388 (1877). — 13) PEABODY, *ibid.*, 1895, p. 300. — 14) TRIMBLE, *ibid.*, Vol. LXIX, No. 8 (1897). — 15) S. Ann. 8, p. 583. — 16) L. CLAUDEL, *Compt. rend.*, Tome CIX, p. 238 (1889). — 17) E. HOTTER, *Chemik.-Ztg.*, Bd. XVIII, p. 1305 (1894).

Gerbstoffe in Gallen.

Für zahlreiche Gallenbildungen ist der hohe Gehalt an Gerbstoffen eine der interessantesten und wichtigsten Eigentümlichkeiten. Wahrscheinlich steht die reichliche Gerbstoffbildung hier mit eigentümlichen Umwandlungen des zugeführten Zuckers in Beziehung, doch weiß man über die chemischen Vorgänge, die hierbei mitspielen, noch gar nichts, und ein experimentelles Studium dieser Verhältnisse wäre höchst erwünscht, zumal sich verschiedene vorhandene Methoden hier leicht anwenden ließen. Die Lokalisation der Gerbsäuren in den Gallen ist in den Parenchymzellen der Rinde, die sehr intensive Gerbstoffreaktionen zu geben pflegen. Einzelangaben über die Verteilung der Gerbsäuren in den Gallen, sowie über das reaktionelle Verhalten derselben finden sich in den sorgfältigen Untersuchungen von KÜSTENMACHER¹⁾. Soweit bekannt, sind die vorkommenden Gerbsäuren keine anderen, als jene der Rinden, Früchte etc. Auch HARTWICH²⁾, die Philoroglucin-HCl-Reaktion zeigenden „Ligninkörper“ sind nur Gerbstoffmassen, ebenso wie seine Gerbstoffkugeln.

Die Anhäufung der Gerbstoffe kann bei den chinesischen Gallen von *Rhus semialata* Murr. nach ISHIKAWA³⁾ bis 77 Proz. der Trockensubstanz erreichen. COUNCLER⁴⁾ fand in deutschen Eichengallen 18,16 Proz. leicht löslichen und 13,96 Proz. schwer löslichen, somit 32,12 Proz. Gesamtgerbstoff; Bassorahgallen von Smyrna hatten 15,01 Proz. leicht löslichen und 6,77 schwer löslichen, somit 21,78 Proz. Gesamtgerbstoff. F. KOCH⁵⁾ fand für Gallen von *Querc. pubescens* und *sessilis* im unreifen Zustande 3,07 Proz. Zucker, 2,41 Proz. Gerbstoff, 85 Proz. Wasser; für reife Gallen 15,7 Proz. Zucker, 4,50 Proz. Gerbstoff, 70 Proz. Wasser. Nach den Zusammenstellungen bei WIESNER⁶⁾ enthalten die im Handel befindlichen Gallensorten in der Trockensubstanz an Gerbstoff in Prozenten:

Aleppogallen (<i>Querc. infectoria</i>)	58,52 Proz.	
Bassorahgallen (<i>Qu. tinctoria</i> ?)	innere Schichten 30,0 Proz.; äußere	
Moreagallen (<i>Qu. Cerris</i>)	30 Proz.	[Schichten 20 Proz.]
Istrianer Gallen (<i>Qu. Ilex</i>)	41 Proz.	
Deutsche Eichengallen	7—17 Proz.	
Knopperrn	23—25 Proz.	
Pistacia-Gallen	60 Proz.	
Chinesische Gallen (<i>Rhus semialata</i>)	57,5 Proz.	

In den Gallen von Weidenblättern fand JOHANSON⁷⁾ Gallussäure.

Die physiologische Bedeutung der Gerbsäuren.

Seit den Arbeiten von WAHLENBERG⁸⁾, welcher gute Angaben über die Verteilung der Gerbstoffe in den Pflanzen lieferte (1806), und von DAVY⁹⁾, welcher analytische Bestimmungen von Gerbstoff in größerer

1) M. KÜSTENMACHER, Jahrb. wiss. Bot., Bd. XXVI, p. 82 (1894). — 2) C. HARTWICH, Ber. bot. Ges., Bd. III, p. 146 (1885). — 3) S. Anm. 8, p. 583. — 4) S. Anm. 8, p. 586. — 5) F. KOCH, Arch. Pharm., Bd. CCXXXIII, p. 48 (1895). — 6) WIESNER, Rohstoffe, 2. Aufl., Bd. I. — 7) E. JOHANSON, Arch. Pharm., Bd. CCXIII, p. 103 (1878). — 8) G. WAHLENBERG, De sedibus mater. immediatar. in plantis tractatio Upsala, 1806—1807, p. 54. — 9) H. DAVY, Elemente der Agrikulturchem., 1814, p. 902. Auf diesen Arbeiten fußen auch die Angaben in den Werken von TREVIRANUS (Physiologie, Bd. II, p. 72); MEYER (Pflanzenphysiol., Bd. II, p. 302); DECANDOLLE-RÖPER (Physiologie, Bd. I, p. 340).

Zahl vornahm, haben sich sehr zahlreiche Forscher um die Probleme der Gerbstoffphysiologie bemüht, ohne daß bisher Resultate größerer Bedeutung erzielbar gewesen wären. Einzelne mikroskopisch oder chemisch feststellbare Tatsachen wurden in vielen Fällen Anlaß zu unhaltbaren Verallgemeinerungen und Theorien, wie schon SCHLEIDEN¹⁾ durch die Imbibition der Zellwände mit Gerbstoff irreführt, die Gerbstoffbildung als einen „eigentümlichen Verwesungsprozeß des Zellstoffes“ ansah, und andererseits auch die STRECKERSche Entdeckung, daß aus manchen Gerbsäuren Zucker abspaltbar ist, zu irrigen Auffassungen über die physiologische Rolle der Gerbsäuren Anlaß gegeben hatte, die sich in den Vorstellungen TH. HARTIG²⁾ über das Gerbmehl als „organisierten Reservestoff“, WIGANDS³⁾, der sie als „ein Glied in der Reihe der Kohlenhydrate“ betrachtete, und anderer Forscher äußerten. ROCHLEDER⁴⁾ dachte sogar an einen Zusammenhang mit fetten Säuren.

Einen Wendepunkt brachten die ausgezeichneten Studien von J. SACHS⁵⁾ zur Keimungsphysiologie, woselbst betont wurde, daß die Gerbstoffe auch in anfänglich ganz gerbstofffreien Samen bei der Keimung auftreten, sich vermehren und liegen bleiben. SACHS zögerte nicht, die Gerbstoffe für diese Fälle als „Nebenprodukte des Stoffwechsels“ anzusprechen. Während die Studien von SANIO⁶⁾ in anatomischer Hinsicht reiche Details über Gerbstoffvorkommen brachten, erwiesen sie sich physiologisch nicht fruchtbar. Von viel größerem Interesse sind die experimentellen Arbeiten von SCHROEDER⁷⁾ und DULK⁸⁾ über die Gerbstoffe der Birke und Buche. Auf Grund seiner analytischen Ermittlungen über Gerbstoffquantität in den verschiedenen Teilen des Baumes und zu verschiedenen Jahreszeiten sah SCHROEDER die Gerbstoffe nicht für Reservematerialien, sondern für Produkte der im Pflanzenkörper vor sich gehenden Oxydationsprozesse an; doch wollte er sie nicht als Auswurfstoffe betrachtet wissen, da sie gerade in noch lebhaft funktionierenden Geweben auftreten. Kritische mikrochemische Studien lieferte in späterer Zeit GARDINER⁹⁾ über Gerbstoffvorkommen; sie fassen den damaligen Stand der Frage treffend dahin zusammen, daß die Gerbstoffe als „Endprodukte des Stoffwechsels“ angesehen werden und die Angaben über Weiterverarbeitung der Gerbsäuren als kontrovers hinzustellen seien.

In eine neue Etappe trat die Gerbstoffphysiologie in den 80er Jahren des letzten Jahrhunderts mit den Arbeiten von G. KRAUS, WESTERMAIER, MÖLLER und BÜSGEN¹⁰⁾, welche sich mit der Gerbstoffbildung in

1) SCHLEIDEN, Grundzüge, p. 141. — 2) TH. HARTIG, Entwicklungsgesch. d. Pflanzenkeims, 1858, p. 102; Bot. Ztg., 1865, p. 237, Gerbstoff d. Eiche (1869), p. 15. — 3) WIGAND, Bot. Ztg., 1862, p. 122. Aber auch noch R. HARTIG, Anatom. u. Physiol. der Holzgewächse (1891), p. 51. — 4) ROCHLEDER, Phytochemie (1854), p. 324. — 5) J. SACHS, Keimung der Schminkbohne, Sitz.-Ber. Wien. Akad., 1859. Ölhaltige Samen, Bot. Ztg., 1859, p. 177; Dattel: Bot. Ztg., 1862, p. 241; Experimentalphysiol. (1865), p. 360. — 6) SANIO, Bot. Ztg., 1863, p. 18. Auch TREUL, Compt. rend., Tome LX, p. 225 (1865). — 7) J. SCHROEDER, Landw. Versuchstat., Bd. XIV, p. 146 (1871). — 8) L. DULK, ibid., Bd. XVIII, p. 192 (1875). Vgl. auch OSER, Sitz.-Ber. Wien. Akad., Bd. LXXII (I), p. 171 (1875). — 9) W. GARDINER, Proc. Cambridge Phil. Soc., Vol. IV; VI, p. 387 (1883). Fernere Lit. aus dieser Zeit: KUTSCHER, Flora (1883), Bd. LXVI, p. 33; RULF, Zeitschr. Naturwiss. Halle, Bd. LVII, p. 40 (1884); WILKE, Sitz.-Ber. Naturforsch. Ges. Halle, 1883, p. 12; früher SCHELL, Just bot. Jahresber., 1875, p. 872; PETZOLD, ibid., 1876, Bd. I, p. 367. — 10) G. KRAUS, Sitz.-Ber. Naturforsch. Ges. Halle, 5. Nov. 1884; ibid., 5. Aug., 1882; M. WESTERMAIER, Sitz.-Ber. Berl. Akad., 1885 (II), Bd. XLIX, p. 1115; 1887, p. 127. (Auch HENRY, Annal. sc. agron. Franc., 1887, Tome II,

den Laubblättern, dem Einflusse von Licht und Kohlehydraten auf die Formierung der Gerbsäuren in den Mesophyllzellen befaßten und eine Reihe bemerkenswerter neuer Tatsachen dem bereits Bekannten hinzufügten. 1884 fanden KRAUS wie WESTERMAIER, daß gesteigerte Belichtung der Blätter deren Gerbstoffreichtum vermehrt und panachierte oder etiolierte Blätter weniger Gerbsäuren enthalten als grüne Blätter. WESTERMAIER ging so weit, zu behaupten, daß die Gerbstoffe Produkte der Chloroplasten seien; er sah die von dem Palissadenparenchym gegen die Leitscheiden führenden Zellstränge als „Gerbstoffbrücken“ an und vermutete eine Wanderung der Gerbstoffe durch die Leitbündel in den Stamm. Die Gerbstoffe stehen nach WESTERMAIER auch in Beziehung zur Eiweißbildung in den Blättern; sie sind nicht als Exkrete aufzufassen, sondern beteiligen sich aktiv am Stoffwechsel. An geringelten Zweigen fand WESTERMAIER die Blätter Ende September gerbstoffreicher als die Blätter normaler Zweige. MÖLLER deutete seine experimentellen Erfahrungen dahin, daß Beziehungen zwischen Vorkommen von Gerbstoffen und Gehalt an Kohlenhydraten anzunehmen seien, er stellte die Hypothese auf, daß die Gerbsäuren für die Wanderung der Kohlenhydrate von besonderer Bedeutung wären, indem letztere als Gerbstoffglykoside wanderten. Viel freier von einseitig bevorzugten Deutungen sind die späteren Untersuchungen von G. KRAUS, bei denen aber leider die angewendete Gerbstoffbestimmungsmethode (Titrierung mit KMnO_4 nach LOEWENTHAL-SCHROEDER, unter Hinweglassung der zweiten Titrierung nach Behandlung mit Hautpulver!) die Sicherheit der erzielten Resultate beeinträchtigt¹⁾. Doch geht immerhin aus den Erfahrungen von KRAUS hervor, daß auch isolierte Blätter im Lichte ihren Gerbstoffgehalt vermehren, was bei verdunkelten Blättern nicht der Fall ist; daß ferner bei Unterbrechung der Kohlensäureassimilation auch die Gerbstoffproduktion Einbuße erleidet: so daß also Bildung von Zucker und Gerbstoffen in der Pflanze irgendwie zusammenhängt. Auf Translokation der Gerbstoffe darf man daraus schließen, daß im Dunkeln der Gerbstoffgehalt der Blätter herabgeht und daß sich die Gerbstoffe der Blätter in geringelten Zweigen anhäufen. In Rhizomen kann nach KRAUS der Gerbstoff autochthon neugebildet oder translociert sein. Eine Änderung des Gerbstoffgehaltes bei mehrjährigen Zweigen und Blättern während des Winters beobachtete KRAUS nicht; im Sommer erfolgte hier eine Vermehrung. In austreibenden Knospen tritt im Frühling Vermehrung des Gerbstoffgehaltes ein. In abfallenden Blättern ist nicht weniger Gerbstoff vorhanden als auf der Höhe der Vegetation. Mit zunehmendem Alter der Rinden nimmt der Gerbstoff darin prozentisch ab, weil die anderen Bestandteile darin rascher an Menge zunehmen. Auffällig ist der hohe Gerbstoffgehalt des Kernholzes gegenüber dem Splint. KRAUS gibt folgende Zahlen für den Gerbstoffgehalt in Prozenten der Trockensubstanz:

	Rinde	Äuß. Splint.	Inn. Splint.	Äuß. Kernholz	Inn. Kernholz
<i>Gleditschia triacanthos</i>	0,6 %	0,36 %	0,40 %	4,80 %	4,00 %
<i>Morus alba</i>	1,0 %	0,64 %		3,84 %	2,78 %

p. 192.) H. MÖLLER, Ber. bot. Ges., Bd. VI, p. LXVI (1888); F. SCHULZ, Flora 1888, No. 14; G. KRAUS, Grundlin. zu einer Physiol. d. Gerbstoffes, 1889; M. BÜSGEN, Beobacht. üb. das Verhalt. d. Gerbstoffes, Jena 1889; DANIEL, Rev. gén. Bot., Tome II, p. 391 (1890). Von neueren Arbeiten (Rolle des Gerbstoffes bei der Keimung) sind noch zu erwähnen. HÄMMERLE, Ber. bot. Ges., Bd. XIX, p. 538 (1901); GORIS, Compt. rend., Tome CXXXVI, p. 902 (1903).

1) Vgl. die Kritik von F. REINITZER, Ber. bot. Ges., Bd. VII, p. 187 (1889).

Bei gerbstoffreichen Samen nimmt der Gerbstoffgehalt in der Keimung zu. BÜSGEN, welcher sich der Injektion der Objekte mit Kaliumbichromatlösung zum Gerbstoffnachweise bediente, bestätigte die Hauptpunkte der KRAUSSchen Untersuchungen durchaus, und ergänzte dieselben durch den Nachweis, daß Sonnenblätter 3–4 mal soviel Gerbstoff enthalten wie Schattenblätter; daß man ferner auch in abgetrennten verdunkelten Laubblättern durch künstliche Zuckerezufuhr die Bildung von Gerbstoffen steigern kann. Doch fehlt es im übrigen nicht an Differenzen zwischen den Ergebnissen der genannten Forscher, die zum größten Teil auf Unsicherheit der angewendeten Methodik beruhen. BÜSGEN hob mit Recht hervor, wie gewagt es sei, aus dem Verschwinden der Gerbstoffe mancher Gewebe, z. B. aus jungen Korkzellen, den Schluß zu ziehen, die Gerbstoffe könnten „Baustoffe“ sein und dem Verbrauche bei bestimmten Funktionen unterliegen; gleichzeitig zu beobachtende anderweitige stoffliche Veränderungen dürfen nicht ohne weiteres in kausalen Zusammenhang mit einer Umwandlung der „Gerbstoffe“ gesetzt werden. Lehrreich in dieser Richtung ist das Verschwinden der Gerbstoffe beim Reifen mancher Früchte, z. B. Weinbeeren, und es hat GERBER¹⁾ für *Diospyros kaki*, wo der Gerbstoff während der Frucht-reife völlig verschwindet, die Zuckermenge aber keine Vermehrung erfährt, es wahrscheinlich gemacht, daß die Gerbstoffe durch vollkommene Oxydation verschwinden, und nicht in Zucker übergehen. Für eine den Gerbstoffen nahestehende Substanz, die Homogentisinsäure, welche aus Tyrosin hervorgeht, gilt nach den im hiesigen Laboratorium gemachten Erfahrungen dasselbe; sie wird im Stoffwechsel vollständig abgebaut.

Wenn eine Reihe von Autoren, wie REINITZER, WAAGE, BRAEMER²⁾, angesichts der überaus heterogenen Natur der als „Gerbstoffe“ analytisch bestimmten Substanzen zur besonderen Vorsicht bei Aufstellung physiologischer Beziehungen mahnen, so kann man nur beistimmen, wenn auch einzelne dieser Autoren in ihrer Kritik der früheren Arbeiten etwas zu weit gehen. Die Versuche, chemische und physiologische Einteilungen der Gerbstoffe zu schaffen, kann man bisher nicht als geglückt ansehen; dies gilt sowohl von NICKELS³⁾ Vorschlag, den Gerbstoffbegriff durch den Begriff „oxyaromatische Verbindungen“ zu ersetzen und „Gerbstoffe symmetrischer Herkunft“ (= Phloroglucinderivate) und „nicht symmetrischer Herkunft“ zu unterscheiden; als auch von der Unterscheidung „physiologischer“ und „pathologischer“ Gerbstoffe [WAGNER⁴⁾], welche der nötigen tatsächlichen Grundlagen entbehrt. Selbst HANSEN⁵⁾, welcher plastische, aplastische und pathologische Gerbstoffe unterschied, kann kaum die nötigen sicheren Argumente für diese hypothetische Einteilung liefern, und ein anderes Urteil läßt sich wohl auch nicht abgeben bezüglich der Einteilung der Gerbstoffe in „ruhende“ und „Wandergerbstoffe“ durch KRAUS. Man kann derzeit nur vermuten, daß manche „Gerbstoffe“ in den Laubblättern entstehen und an die Achsenteile in irgend einer Form abgegeben werden, andere Gerbstoffe aber weniger mobil

1) C. GERBER, *Compt. rend.*, Tome CXXIV, p. 1106 (1897). — 2) F. REINITZER, *Lotos* 1891, p. 57; TH. WAAGE, *Pharm. Centralhalle*, Bd. XII, p. 247 (1891); L. BRAEMER, *Bot. Centr.*, Bd. XLVII, p. 274 (1891). Eine gute Übersicht der Gerbstoffliteratur bei G. MIELKE, *Stellung der Gerbsäuren im Stoffwechsel der Pflanzen*, Hamburg 1893, *Bot. Centr.*, Bd. LIX, p. 280 (1894). — 3) E. NICKEL, *Bot. Centr.*, Bd. XLV, p. 394 (1891). — 4) WAGNER, *Journ. prakt. Chem.*, Bd. XCIX, p. 294 (1866). — 5) A. HANSEN, *Pflanzenphysiologie* 1890, p. 113.

sind; daß ferner unter den Gerbstoffen aromatische Verbindungen subsumiert werden, welche unter Umständen oder regelmäßig weiter oxydiert werden unter Spaltung des Benzolringes, andere aber im Gegensatze hierzu chemische Veränderungen, Oxydationen nur in untergeordnetem Maße erleiden. Da die nötigen chemischen Unterscheidungsmerkmale noch fehlen, läßt sich auch eine physiologische Einteilung der Gerbstoffe zur Zeit noch nicht geben; dabei sei eingeräumt, daß die obengenannten Gruppenscheidungen voraussichtlich manches später als zutreffend zu erkennende Moment enthalten dürften.

Von Interesse sind endlich Beobachtungen, die vielleicht zeigen, daß man die gerbstoffartigen Verbindungen in gewissem Grade auch aus dem Stoffwechsel eliminieren kann, ohne daß die Lebenstätigkeit eine schwere pathologische Einbuße erfährt. So hat PFEFFER¹⁾ gezeigt, daß man in Trianeavurzelhaaren den Gerbstoff mit Methylenblau vollständig ausfällen kann, ohne daß die Zelle geschädigt wird: die Gerbstoffe werden scheinbar auch nicht regulatorisch wiedergebildet. ASCHOFF²⁾ gibt an, daß Phaseolus, in chlorfreier Nährlösung gezogen, keinen Gerbstoff ausbildet. Dies könnte die Basis zu weiteren experimentellen Forschungen abgeben.

In ökologischer Hinsicht wurden den Gerbstoffen mannigfache Funktionen zugeschrieben. PFEFFER³⁾ hob hervor, daß die Gerbsäuren durch glykosidische Bindung des Zuckers bestimmte Aufgaben im Stoffwechsel erfüllen könnten, ein Gedanke, welcher später von MÖLLER wohl allzu einseitig theoretisch verwertet worden ist. Die Gerbsäuren können sich aber auch mit vielen anderen Substanzen, Alkaloiden, Alkoholen Salze und Ester bildend vereinigen und hierdurch Bedeutung erlangen; auch zu Oxydationsprozessen, Sauerstoffübertragung könnten sie vielleicht dienen.

Die Anhäufung der Gerbstoffe in den peripheren lebenden und toten Geweben wurde auf eine Bedeutung als Schutzstoffe, Antiseptika, welche die Verwesung der Zellmembranen verzögern sollen, bezogen, ferner als Schutzmittel gegen Tierfraß [STAHL⁴⁾]; von WARMING⁵⁾ wurde den Gerbstoffen eine Bedeutung für die Verringerung des Austrocknens von Pflanzenteilen zugeschrieben, was weniger plausibel erscheint. Als Schutz gegen Tierfraß läßt sich endlich das Vorkommen gerbstoffartiger Stoffe im Schleim deuten, welcher die jüngsten Teile von Wasserpflanzen zu überziehen pflegt. Nach SCHILLING⁶⁾ wird dieser Schleim von Haaren oder Drüsen produziert, die später zugrunde gehen. In den Haarzellen finden sich häufig Stoffe, die die Reaktionen von Phloroglucin-derivaten geben: „Myriophyllin“ RACIBORSKIS, PRÖSCHER⁷⁾.

Schließlich sei noch auf die Untersuchungen von J. AF KLERCKER⁸⁾ hingewiesen, welcher durch mikroskopische Studien feststellte, daß Gerbstoffe einerseits im Zellsafte gelöst vorkommen, andererseits öltartige Tropfen bilden. Letztere entstehen im Plasma durch Verschmelzung kleiner gerbstoffführender Safräume; das Plasma selbst ist nach KLERCKER immer gerbstofffrei. Die Gerbstoffvakuolen entstehen schon im Meristemgewebe, ihr Inhalt ist als Exkret aufzufassen.

1) PFEFFER, Untersuch. bot. Inst. Tübingen, Bd. II, p. 197 (1886). — 2) ASCHOFF, Landw. Jahrbüch., Bd. XIX, p. 127 (1890). — 3) PFEFFER, l. c., p. 311 (1886). — 4) E. STAHL, Pflanzen u. Schnecken, Jena 1888. — 5) WARMING, Bot. Centr., Bd. XVI, p. 350 (1883). — 6) A. J. SCHILLING, Flora 1894, p. 280. — 7) RACIBORSKI, Ber. bot. Ges., Bd. XI, p. 348 (1893); FR. PRÖSCHER, ibid., Bd. XIII, p. 345 (1895). — 8) J. AF KLERCKER, Bihang till K. Svenska Vet. Ak. Handl., Bd. XIII (III), (1888): Über Gerbstoffvakuolen.

Vorkommen von Gerbstoffen in Sekretbehältern.

Wenn auch das Vorkommen von Gerbstoffen in Sekretbehältern durchaus nicht zu den Seltenheiten gehört, so tritt es doch an Bedeutung weit hinter die anderen bereits geschilderten Gerbstoffvorkommnisse zurück, und sei im Anschlusse an die letzteren noch kurz berührt. Schöne Gerbstoffidioblasten sind z. B. bekannt vom Stamm- und Blattstielparenchym vieler Farne, von Aroideen im Rhizom (*Acorus*), und Blättern, von *Musa*, *Sambucus*, auch von *Saxifraga* und *Sedum* [ENGLER¹⁾], *Parnassia* [ROSENBERG²⁾], der Euphorbiaceengruppe der Phyllantheen [ROTHDAUSCHER³⁾] u. a.

Hierher zählen ferner die rotgefärbten Sekrete in den „Anthocyanbehältern“ der Leguminosen und die von ZOPF⁴⁾ näher beschriebenen Gerbstoff- und Anthocyanbehälter der Fumariaceen. Letztere sind mit konzentrierter Gerbstofflösung erfüllt, begleitet von gelbem oder rotem Farbstoff. Das „rote“ Anthocyan ist vorwiegend in den grünen Teilen der Pflanze vorhanden. Doch enthalten die Parietariawurzel, und etiolierte Bohnenkeimlinge ebenfalls rotgefärbtes Sekret. Nach ZOPF führen starke Säuren das „gelbe Anthocyan“ in rotes über. Auch die kinoartigen Sekrete von *Eucalyptus*, *Ceratopetalum apetalum* [DIETERICH⁵⁾], dann von *Pterocarpus* und *Butea* zählen hierher. Die Sekretbehälter von *Pterocarpus* hat HÖHNEL⁶⁾ näher beschrieben. Die Inhaltsstoffe dieser Sekretbehälter wurden schon oben erwähnt. Mit den Gerbstoffzellen von *Phaseolus* hat sich auch RUSSELL⁷⁾ näher befaßt. Weitere Vorkommnisse betreffen Polygonumarten [SCHMIDT⁸⁾], Phalarisarten [PASQUALE⁹⁾] und *Cyperus* [v. HÖHNEL¹⁰⁾].

In die Reihe der gerbstoffartigen Substanzen zählt endlich die in der Epidermis zahlreicher Pflanzen vorkommende, sich mit Jod bläuende Substanz, die man früher fälschlich als „lösliche Stärke“ beschrieben hatte. SANIO¹¹⁾ entdeckte sie in *Gagea lutea*, v. SCHENK¹²⁾ bei *Ornithogalum*. Schon NÄGELI¹³⁾ hob hervor, daß dieser Stoff mit Kohlenhydraten nichts zu tun hätte, und KRAUS¹⁴⁾ zeigte, daß die Substanz eine braungüne Eisenreaktion liefert und auch in ihrem physiologischen Verhalten mit Gerbstoffen übereinstimmt. DUFOUR¹⁵⁾ fand die jodbläuende Substanz noch in der Epidermis von *Saponaria officinalis*, *Gypsophila perfoliata* L., *Hordeum*; GUÉRIN¹⁶⁾ in der Epidermis der Blattoberseite von *Cola acuminata* und *Ballay*. Die chemische Natur der Substanz ist

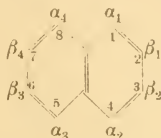
1) ENGLER, Bot. Ztg., 1871. — 2) O. ROSENBERG, Bot. Notis., 1893, p. 247. — 3) H. ROTHDAUSCHER, Bot. Centr., Bd. LXVIII, p. 65 (1896). — 4) W. ZOPF, Anthocyanbehälter der Fumariaceen, Biblioth. bot., 1886. Ferner LÉGER, Compt. rend., Tome CXI, p. 843 (1890); Just bot. Jahresber., 1891, Bd. I, p. 565; HEINRICHER, Ber. bot. Ges., Bd. V, p. 233 (1887). — 5) DIETERICH, Analyse d. Harze (1900), p. 156. — 6) F. v. HÖHNEL, Sitz.-Ber. Wien. Akad., Bd. LXXXIX, p. 7 (1884). — 7) W. RUSSELL, Rev. gén. Bot., Tome II, p. 341 (1890). Auch BACCARINI, Malpighia, Tome IV, p. 431 (1890); Tome VI, p. 255 (1892); VUILLEMIN, Bull. soc. bot., Tome XXXVIII, p. 193 (1891). — 8) E. SCHMIDT, Just bot. Jahresber., 1879, Bd. I, p. 27. — 9) PASQUALE, Just bot. Jahresb., 1880, Bd. I, p. 45. — 10) v. HÖHNEL, l. c. — 11) SANIO, Botan. Ztg., 1857, p. 420. — 12) v. SCHENK, Bot. Ztg., 1857, p. 497; TRÉCUL, Bull. soc. bot., 1858, p. 711. — 13) C. NÄGELI, Beitr. wissensch. Bot., Bd. II, p. 187. — 14) G. KRAUS, Abhandl. naturforsch. Ges. Halle, Bd. XVI, p. 372 (1885). — 15) L. DUFOUR, Compt. rend., 68. sess. Soc. Helvet. sc. nat., 1885, p. 67; Bull. soc. vaud., Tome XXI, No. 93 (1886); Bot. Ztg., 1886, p. 869; Arch. scienc. phys. et nat. Genève (3), Tome XIV, p. 279; Tome XV, p. 437 (1886). — 16) P. GUÉRIN, Bull. soc. bot. (III), Tome IV, p. 91 (1897).

nach BARGER¹⁾ die eines Glykosides; dieser Forscher nannte es nach dem Vorkommen in *Saponaria Saponarin*. BARGER vermutet, daß es sich um das Glykosid eines Flavonderivates handeln dürfte; doch stehen genauere Untersuchungen diesbezüglich noch aus.

§ 8.

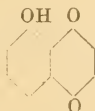
Naphthalinderivate im pflanzlichen Stoffwechsel.

Derivate des Naphthalins $C_{10}H_8$, welches GARDEN 1816 aus den Destillationsprodukten des Steinkohlenteers zuerst gewann, und welches wir seit den Arbeiten von ERLÉNMEYER und GRAEBE²⁾ auffassen als eine Vereinigung zweier Benzolringe mit zwei gemeinsamen Kohlenstoffatomen:



finden sich nicht häufig als Produkte des pflanzlichen Stoffwechsels.

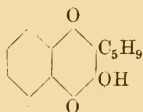
In den grünen Fruchtschalen von *Juglans regia* entdeckten VOGEL und REISCHAUER³⁾ einen leicht oxydablen aromatischen Stoff und ein Pigment. Letzteres, erst Nucin, dann Juglon genannt, auch identisch mit dem „Regianin“ von PHIPSON⁴⁾ hat sich als ein Oxyderivat des α -Naphthochinon herausgestellt und wurde bereits synthetisch gewonnen. Es liefert mit Zinkstaub destilliert Naphthalin [BERNTHSEN und SEMPER⁵⁾]. Man extrahiert es nach diesen Forschern am besten aus den trockenen reifen Nußschalen mit Äther. Juglon bildet gelbrote oder braunrote lange Nadeln, in Chloroform oder heißem Eisessig leicht löslich, in Alkalien mit purpurvioletter Farbe löslich. Die Lösungen färben die Haut braun. BERNTHSEN⁶⁾ kam zuerst auf Grund der Tatsachen, daß das Juglon die Eigenschaften eines Chinon, Phenols oder einer Säure hat und der Zusammensetzung $C_{10}H_6O_3$ entspricht, zur Meinung, daß es sich um ein Oxynaphthochinon handle, was durch BERNTHSEN und SEMPER wie durch MYLIUS⁷⁾ bestätigt wurde. Mit verdünnter HNO_3 liefert Juglon die Dinitro- α -Oxyphthalsäure oder Juglonsäure, es ist somit ein 5-Oxy- α -Naphthochinon:



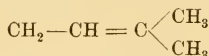
1) G. BARGER, Ber. chem. Ges., Bd. XXXV, p. 1296 (1902); Chem. News, Vol. XC, p. 183 (1904). — 2) ERLÉNMEYER, Lieb. Ann., Bd. CXXXVII, p. 346; C. GRAEBE, Ber. chem. Ges. Bd. I, p. 36 (1868). — 3) A. VOGEL, jun. und REISCHAUER, Neu. Rep. Pharm., Bd. V, p. 106; Bd. VII, p. 1. — 4) PHIPSON, Compt. rend., Tome LXIX, p. 1372, Chem. News, Vol. LII, p. 39 (1886). — 5) BERNTHSEN u. SEMPER, Ber. chem. Ges., Bd. XVIII, p. 203 (1885). — 6) BERNTHSEN, Ber. chem. Ges., Bd. XVII, p. 1945 (1884); Bd. XVIII, p. 203 (1885); Bd. XIX, p. 164 (1886); Bd. XX, p. 934 (1887); REISCHAUER, ibid., Bd. X, p. 1542 (1877). — 7) MYLIUS, Ber. chem. Ges., Bd. XVIII, p. 463 (1885); ibid., p. 2567.

Aus Dioxynaphthalin kann man durch Oxydation mit Chromsäuregemisch synthetisches Juglon gewinnen. In den grünen Schalen scheint ein Hydrojuglon-Glykosid vorzukommen. MYLIUS gewann aus grünen Walnußschalen ein α - und β -Hydrojuglon, $C_{16}H_8O_3$ mit drei OH-Gruppen. Eine dem Juglon ähnliche Substanz ist nach BETTING¹⁾ in der Wurzel von *Ophioxylum serpentinum* (Apocynaceae) enthalten; Zusammensetzung $C_{16}H_{12}O_6$.

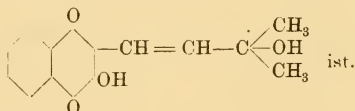
In einem angeblich von südamerikanischen Bignoniaceen stammenden Farbholze (Lapacho) fand PATERNO²⁾ eine kristallinische Säure $C_{15}H_{14}O_3$, die mit Zinkstaub destilliert Naphthalin gibt. Diese Lapachosäure ist nach HOOKER und GREENE³⁾ identisch mit ARNAUDONS⁴⁾ „Taugssäure“ aus dem Paraguay-Taiguholze und mit dem „Greenhartin“ aus dem Greenhartholze von Surinam [STEIN⁵⁾]. HOOKER fand dieselbe Substanz im südafrikanischen „Bethabanaholz“. Nach den Forschungen von PATERNO und HOOKER⁶⁾ ist die Substanz aufzufassen als ein Oxy-Amylen-Naphthochinon:



Die Seitenkette hat die Struktur



Bei Behandlung mit konzentrierter H_2SO_4 liefert das Lapachol ein Chinon: Lapachonon $C_{16}H_{16}O_2$. Dieses kommt nach CROSA und MANUELLI⁷⁾ im Lapachoholze ebenfalls vor. Die Lösung des Lapachonon färbt sich am Lichte dunkel und entfärbt sich wieder im Dunkeln. Nach RENNIE⁸⁾ findet sich in den Samen von *Lomatia ilicifolia* R. Br. und *longifolia* R. Br. (Proteaceae) Hydroxylapachol $C_{15}H_{14}O_4$, ein gelber Farbstoff, welcher nach HOOKER⁹⁾ aber ein Derivat des Isolapachols von der Konstitution:



Aus den Knollen der *Drosera Whitakeri* isolierte RENNIE¹⁰⁾ einen roten Farbstoff $C_{11}H_8O_3$ und ein gelbes Pigment $C_{11}H_8O_4$. Beide sollen Derivate von Naphthochinon sein und zwar der orange-gelbe Farbstoff ein Trihydroxy-methyl-Naphthochinon.

1) W. BETTING, Rec. trav. chim., Tome VIII, p. 319 (1890); Ber. chem. Ges., Bd. XXIII, Ref. p. 65. — 2) E. PATERNO, Ber. chem. Ges., Bd. XII, p. 2369 (1879). — 3) HOOKER u. GREENE, Ber. chem. Ges., Bd. XXII, p. 1723 (1889). Auch S. SADTLER u. ROWLAND, Amer. journ. pharm., Tome LIII, p. 49 (1881): „Beth-a-barra“ Holz. — 4) ARNAUDON, Compt. rend., Tome XLI, p. 152. — 5) STEIN, Journ. prakt. Chem., Bd. XCIX. — 6) HOOKER, Journ. chem. soc., Vol. LXIX, p. 1355 (1896). — 7) CROSA u. MANUELLI, Atti Accad. Linc. Rendic., 1895, Vol. II, p. 250; Chem. Centr., 1900, Bd. II, p. 727; 1901, Bd. I, p. 114. — 8) RENNIE, Chem. News, Vol. LXXII, p. 57 (1895); Journ. chem. soc., 1895, Bd. I, p. 784. — 9) HOOKER, Journ. chem. soc., Vol. LXIX, p. 1381 (1896). — 10) E. H. RENNIE, Amer. journ. pharm. (4), Vol. XVIII, p. 263 (1887); Journ. chem. soc., 1893, Bd. I, p. 1083.

Die Angaben KASSNERS¹⁾, daß im fetten Hirseöl eine Substanz der Zusammensetzung $C_{10}H_{13} \cdot OCH_3 \cdot C_2H_4$ (Panicol) vorkomme, welche als Naphthalinderivat aufzufassen sei, bedürfen noch einer Nachuntersuchung.

Dreiundfünfzigstes Kapitel: Weniger bekannte omnizellulär verbreitete stickstofffreie Endprodukte des pflanzlichen Stoffwechsels.

§ 1.

Die Saponine.

Von den in diesem Kapitel zu berührenden Substanzen, welche übrigens weitaus zum größten Teile in das Gebiet der cyklischen Kohlenstoffverbindungen gehören dürften, sind die glykosidischen Saponine die verbreitetste Gruppe. Schon 1892 zählte WAAGE²⁾ über 200 Pflanzenarten aus zahlreichen Familien auf, welche als saponinhaltig bekannt waren, und diese Zahl hat sich seither noch außerordentlich vermehrt. Saponine sind Stoffe, die besonders in Rinden, Früchten, Rhizomen und Wurzeln vorkommen; sie fehlen aber auch den krautigen Teilen, sowie dem Embryo und Nährgewebe der Samen nicht.

Die Gruppe der Saponine wurde schon 1811 durch BUCHHOLZ aufgestellt. Alle Saponine sind in Wasser leicht löslich, bilden aber Lösungen von ausgeprägt kolloidalem Charakter: opalescent, viskös, stark schäumend, doch nicht leicht gerinnbar; die Lösungen sind sehr wenig dialysierbar und halten feine Niederschläge in Suspension. Sie lassen sich mit Ammonsulfat aussalzen. Starker Alkohol fällt alle Saponine als amorphe Niederschläge. Es handelt sich um stark toxische Substanzen, welche vielfach von Naturvölkern als Gifte zum Fischfang benutzt werden; sie lösen die roten Blutzellen auf. Nach RANSOM³⁾ wäre Cholesterin als Gegengift für Saponin anzusehen. Für Bakterien sind die Saponine nach den Erfahrungen von FERMI⁴⁾ aber wenig schädlich. Saponine sind kristallisiert nicht bekannt. Sie lassen sich durch Bleiacetat oder durch Extraktion mit kochendem Alkohol, aus dem sie beim Erkalten ausfallen, aus den Pflanzenmaterialien gewinnen, und bilden im reinsten Zustande ein weißes, amorphes, heftig zum Nießen reizendes Pulver. BOORSMA⁵⁾ empfiehlt zur Isolierung der Saponine Extraktion mit Methylalkohol. Es ist jedoch oft sehr schwierig, die Saponine von begleitenden Gerbstoffen völlig zu trennen. Konzentrierte Schwefelsäure färbt Saponinlösung rot. Saponine geben auch die LAFONSche Digitalinprobe: nach Erwärmen in einer Mischung gleicher Teile konz. H_2SO_4 und Alkohol und Zusatz von 1 Tropfen $FeSO_4$ -Lösung entsteht eine

1) G. KASSNER, Arch. Pharm., Bd. CCXXVI, p. 536, 1002 (1888). — 2) Th. WAAGE, Pharm. Centralhalle, 1892, p. 657; 1893, p. 134. Zuletzt FRIEBOES, Beitr. z. Kenntn. d. Guajakpräparate, Stuttgart 1903. — 3) F. RANSOM, Deutsche med. Wochenschr., Bd. XXVII, p. 194 (1901). — 4) Cl. FERMI, Centr. Bakt., Bd. X, No. 13 (1891). — 5) BOORSMA, Chem. Centr., 1902, Bd. II, p. 470.

blaugrüne Färbung und Niederschlag. HANAUSEK¹⁾ hat die letztere, ROSOLL²⁾ die erstere Probe zum mikrochemischen Saponinnachweis angewendet.

Nach der elementaren Zusammensetzung der Saponine nimmt KOBERT³⁾ an, daß die Saponine eine homologe Reihe $C_nH_{2n-8}O_{10}$ darstellen. Die bisher bekannten Formeln liegen zwischen $C_{16}H_{24}O_{10}$ und $C_{20}H_{32}O_{10}$. Durch Hydrolyse mit verdünnten Mineralsäuren zerfallen die Saponine in Zucker und Sapogenin. Pflanzliche Enzyme, welche die Spaltung von Saponinen vollziehen, sind mir nicht bekannt geworden. KRUSKAL⁴⁾ meint, daß manche Saponine nicht allein Traubenzucker, sondern auch d-Galaktose abspalten. Die Sapogenine sind nur in organischen Solventien löslich, nicht löslich in Wasser, einzelne von ihnen wurden kristallisiert erhalten. HESSE⁵⁾ teilt ein Spaltungsschema für Saponin mit, nach welchem 1 Äqu. Saponin 1 Äqu. Sapogenol $C_{14}H_{22}O_2$ und 3 Äqu. Glykose liefern soll. Die chemische Konstitution der Saponine ist in keinem Falle bekannt.

Zur quantitativen Bestimmung der Saponine verwendete CHRISTOPHSON⁶⁾ die Ausfällung mit Barytwasser. Nach Zerlegen des Saponinbarytes kann man entweder den Baryt oder das Sapogenin durch Wägung bestimmen. Es wurde so gefunden in Quillajarinde 8,82 Proz. Saponin, in Saponariawurzel 13–15 Proz., in „Saponaria rubra“ 4–5 Proz., in Kornradensamen 6,5 Proz. In Sarsaparillawurzel fand OTTEN⁷⁾ bis 3,4 Proz. Saponin.

Nach den mikrochemischen Untersuchungen von ROSOLL und HANAUSEK kommen die Saponine gelöst im Zellsafte vor, hauptsächlich in den Parenchymzellen von Rinde, Holz, Markstrahlen. Über die Physiologie der Saponine liegen nur Angaben von WEEVERS⁸⁾ vor, welche auf die saponinartigen Glykoside des Aesculusamens Bezug haben. Nach diesem Forscher wird das Glykosid während der Keimung mit oder ohne Lichtzutritt verbraucht, und es wäre dementsprechend wenigstens der Glykosidzucker als Reservestoff aufzufassen.

An das Gesagte wären in Kürze die bezüglich der einzelnen Saponine bekannten Daten anzuschließen.

Saponine aus Araceen: Saponin in Früchten und Blütenkolben von *Arum italicum*: SPICA und BISCARO⁹⁾. Nach SCHNEEGANS¹⁰⁾ beruht auch die Giftwirkung der Knollen von *A. maculatum* auf Saponinegegentwart. CHAULIAGET, HÉBERT und HEIM¹¹⁾ bestätigen diese Angaben (auch für *Arisarum vulgare*). Yuccasaponin. Saponine, beobachtet in der Wurzel von *Y. filamentosa*: MORRIS, v. SCHULZ¹²⁾, im Wurzelholze von

1) T. HANAUSEK, Chem. Centr., 1892, Bd. II, p. 633. — 2) A. ROSOLL, Monatshefte Chem., Bd. V, p. 94 (1884). — 3) KOBERT, Pharm. Post., Bd. XXV, p. 1141 (1892). Auch SCHAER u. WEIL, Biolog. Centr., Bd. XXI, p. 455 (1901); Bot. Centr., Bd. LXXXIX, p. 171 (1902); L. WEIL, Arch. Pharm., Bd. CCXXXIX, p. 363 (1901); R. KOBERT, Die Saponine, Stuttgart 1904. — 4) N. KRUSKAL, Chem. Centr., 1891, Bd. II, p. 543. — 5) O. HESSE, Lieb. Ann., Bd. CCLXI, p. 371 (1891). — 6) J. CHRISTOPHSON, Arch. Pharm., 1875. — 7) OTTEN, Diss. Dorpat, 1876; DRAGGENDOFF, Analyse v. Pflanzen (1882), p. 65. Über quantitative Saponinbestimmung auch KRUSKAL, l. c. — 8) Th. WEEVERS, Jahrb. wiss. Bot., Bd. XXXIX, p. 243 (1903). — 9) SPICA u. BISCARO, Gaz. chim. ital., Vol. XV, p. 238; Ber. chem. Ges., Bd. XVIII, Ref. p. 665 (1886). — 10) M. SCHNEEGANS, Journ. Pharm. Elsaß-Lothr., 1887, p. 529. — 11) CHAULIAGET, HÉBERT u. HEIM, Compt. rend., Tome CXXIV, p. 1368 (1897). — 12) MORRIS, Amer. journ. pharm., 1895, p. 520; W. v. SCHULZ, Chem. Centr., 1895, Bd. I, p. 352; RIJN, Glykoside (1900), p. 115.

Y. angustifolia: ABBOTT¹⁾, in der Wurzel von *Y. baccata*: HARVARD²⁾. Agavesaponin in den Blättern von *A. heteracantha* Zucc. und Morrisii Bak.: HARVARD, ROBINSON³⁾. Dracaenasaponin: Blätter von *Drac. arborea* Lk.: MOLLER⁴⁾. Chamaelirin. Saponin aus der Wurzel von *Chamaelirium luteum*: GREENE⁵⁾. Saponin aus *Paris quadrifolia*, schon 1843 durch WALZ⁶⁾ bekannt gegeben. Es soll sich um ein Doppelglykosid: Paristypuin $C_{38}H_{64}O_{18}$ handeln, welches in Zucker und Paridin $C_{16}H_{28}O_7$ spaltbar ist; das letztere liefert bei der Spaltung Zucker und das harzartige Paridol $C_{26}H_{46}O_9$. Smilaxsaponine. Als Parillin hatte schon 1824 PALLOTA⁷⁾ ein unreines Präparat des wirklichen Stoffes der officinellen Sassaparillwurzeln bezeichnet. FLÜCKIGER⁸⁾ fand das Parillin von der Zusammensetzung $C_{40}H_{69}O_{18}$ oder $C_{48}H_{85}O_{18}$, v. SCHULZ⁹⁾ gibt die Formel $(C_{26}H_{44}O_{10} + 2\frac{1}{2} H_2O)$. Das Parillin soll kristallisierbar sein. Sein Spaltungsprodukt Parigenin kristallisiert, hat die Zusammensetzung $C_{14}H_{23}O_2$, gibt, mit HNO_3 oxydiert, Pikrinsäure, Benzoësäure und Oxalsäure. v. SCHULZ gibt noch zwei weitere Sassaparillsaponine an: Smilaxsaponin 5 ($C_{20}H_{32}O_{10}$) und Sarsaponin 12 ($C_{22}H_{36}O_{10}$). Aus *Dioscorea Tokoro* erhielt HONDA¹⁰⁾ das kristallinische Dioscin $C_{42}H_{88}O_9 + 3 H_2O$ und das amorphe *Dioscoreasapotoxin* $C_{23}H_{38}O_{10}$.

Artocarpussaponin: einer älteren Angabe¹¹⁾ zufolge „Seifenstoff“ in den Früchten von *Artocarpus*. *Ficus hypogaea* enthält nach BOORSMA¹²⁾ Saponin. Illiciumsaponin: im *Sternanis* fand SCHLEGEL¹³⁾ Saponin. Melanthin, das Saponin der *Nigella*-arten: am meisten bei *N. sativa* in den Blättern, weniger in den Wurzeln. *N. damascena* enthält nur Spuren von Saponin¹⁴⁾. Melanthin ist nach v. SCHULZ $C_{29}H_{30}O_{10}$; liefert bei der Hydrolyse Zucker und Melanthigenin. Auch verschiedene Menispermaceen scheinen nach BOORSMA Saponin zu führen. Caryophyllaceensaponine: Aus der Wurzel der *Saponaria officinalis* hat 1808 SCHRADER¹⁵⁾ das Glykosid dargestellt und als Saponin bezeichnet. v. SCHULZ¹⁶⁾ hat es Saporubrin genannt. Es ist noch ungewiß, inwieweit es mit anderen Caryophyllaceensaponinen identisch ist. v. SCHULZ gab seinen Saporubrinpräparaten die Formel 4 ($C_{18}H_{28}O_{10}$); er stellte Tribenzoylderivate hiervon dar. Bei der Spaltung wurden Saponine verschiedener Zusammensetzung erhalten. SCHIAPARELLI¹⁷⁾ hatte früher für das Saponin aus *Saponaria* die Formel $C_{32}H_{54}O_{18}$ erhalten. *Saponariawurzel* enthält etwa $3\frac{1}{2}$ Proz. Saponin. *Lychnidin* wurde das (chemisch noch nicht näher untersuchte) Saponin aus dem blühenden Kraute von *Lychnis Flos cuculi* genannt [SÜSS¹⁸⁾]. Aus der Wurzel

1) H. ABBOTT, Just bot. Jahresber., 1887, Bd. II, p. 501. — 2) HARVARD, Bull. Torrey Bot. Club., Vol. XII, p. 120 (1885). — 3) ROBINSON, Just Jahresber., 1899, Bd. II, p. 117. — 4) A. F. MOLLER, Tropenpflanzer, Bd. III, p. 268 (1899). — 5) F. V. GREENE, Amer. journ. pharm., Vol. L, p. 250 u. 465 (1878). — 6) WALZ, Berzelius' Jahresber., Bd. XXII, p. 457 (1843); Bd. XXIV, p. 529 (1845); Arch. Pharm., Bd. CCXXV, p. 1123 (1888). — 7) G. PALLOTA, zit. bei PLANCHE, Schweig. Journ., Bd. XLIV, p. 147 (1825); THURBERG, Berzelius' Jahresber., Bd. XIII, p. 319 (1834); Bd. XV, p. 337 (1836). — 8) FLÜCKIGER, Arch. Pharm., Bd. CCX, p. 532. — 9) W. v. SCHULZ, Arb. d. pharm. Inst. Dorpat, Stuttgart 1896. — 10) J. HONDA, Arch. exp. Path., Bd. LI, p. 211 (1904). — 11) RICORD MADIANNA, Schweig. Journ., Bd. LIX, p. 244 (1830). — 12) BOORSMA, Mededeeling. s'Lands Plantentuin, Bd. XXXI (1900). — 13) C. E. SCHLEGEL, Amer. journ. pharm., Vol. LVII, p. 426 (1885). — 14) GREENISH, Ber. chem. Ges., Bd. XIII, p. 1998 (1880); Pharm. journ. Tr., Vol. III, p. 563 (1884). — 15) Vgl. GROTHUSS, Schweig. Journ., Bd. XLIII, p. 122 (1815). — 16) W. v. SCHULZ, Chem. Centr., 1897, Bd. I, p. 302 u. 446. — 17) C. SCHIAPARELLI, Ber. chem. Ges., Bd. XVI, p. 2930 (1883). — 18) P. SÜSS, Verhandl. Naturforsch.-Vers. Karlsbad, 1902, Bd. II, p. 667; Chem. Centr., 1902, Bd. II, p. 1264.

der Gypsophila *Struthium* wurde schon 1833 durch BUSSY und BLEY¹⁾ ein Saponin dargestellt (Struthiin). Von verschiedenen Gypsophilaarten untersuchte KRUSKAL²⁾ in neuerer Zeit die Saponine. Bei ihrer Spaltung soll außer Glukose auch Galaktose entstehen. Als Githagin wird das von SCHARLING³⁾ zuerst dargestellte Saponin des Samens von *Agrostemma Githago* bezeichnet. Nach KRUSKAL⁴⁾ hat es die Zusammensetzung $2(C_{17}H_{28}O_{11})$. Die Agrostemmasamen enthalten nach LEHMANN und MORI⁵⁾ über $6\frac{1}{2}$ Proz. Saponin; das Glykosid ist im Embryo vorhanden. Das *Herniariasaponin*, aus *H. hirsuta*, ist nach BARTH und HERZIG⁶⁾ als Oxysaponin zu bezeichnen, weil es bei der Hydrolyse in Zucker und Oxysapogenin $C_{14}H_{22}O_8$ zerfällt.

Viele Leguminosen sind als saponinführend erkannt; es ist jedoch keines dieser Glykoside näher untersucht. Saponin in allen Teilen von *Enterolobium Timbouva* Mart., besonders im Perikarp: LICOPOLI⁷⁾. In den Hülsen von *Acacia delibrata* Cunn: BANCROFT⁸⁾. In der Rinde von *Acac. anthelmintica* Baill: MOUSSENIN: THIEL⁹⁾. In Fruchtfleisch und Rinde von *Acacia concinna* DC.: WEIL¹⁰⁾. In Samen und Rinde von *Albizzia Saponaria* DC.: GRESHOFF¹¹⁾. In den Samen und in der Wurzel von *Pusaetha* (Entada) scandens: MOSS, ROSENTHALER¹²⁾. In den Samen von *Milletia atropurpurea* Bth.: GRESHOFF l. c. In der Wurzel einer mexikanischen *Calliandra*-art: POUCHET¹³⁾. Das Entadasaponin besteht nach ROSENTHALER aus zwei Saponinen. Saponin B hat die Formel $C_{15}H_{22}O_{10}$, und liefert bei der Hydrolyse Galaktose und ein Sapogenin $C_{30}H_{50}O_6$; es wurde daraus ein Triacetylderivat gewonnen.

Aus der Familie der Rosaceen ist *Quillaja Saponaria* schon lange als Saponin führend bekannt, deren Rinde nach STÜTZ¹⁴⁾ etwa 2 Proz. Saponin liefert. KOBERT¹⁵⁾ unterscheidet aus Quillajarinde zwei Saponine, die durch neutrales Bleiacetat fällbare Quillajasäure $C_{19}H_{30}O_{10}$, und das durch basisches Bleiacetat fällbare Sapotoxin $C_{17}H_{26}O_{10}$. Dem Sapogenin hieraus gab KOBERT die Formel $(C_7H_{14}O_2)_2$. Nach KOBERT und auch nach den letzten Mitteilungen über Quillajasäure von P. HOFFMANN¹⁶⁾ entsteht bei der Hydrolyse Galaktose. Von sonstigen Arbeiten über die Quillaja-Saponine, deren Kenntnis trotz aller aufgewendeter Mühe noch sehr lückenhaft ist, seien erwähnt die Studien von PACHORUKOW, BIELKIN, KRUSKAL und SCHIAPARELLI¹⁷⁾. Als Villosin be-

1) BUSSY, Ann. chim. phys. (2), Tome LI, p. 390 (1832); BLEY, Berzelius' Jahresber., Bd. XIII, p. 316 (1834); Journ. prakt. Chem., Bd. I, p. 156 (1834). Vgl. auch ROCHLEDER u. SCHWARZ, Lieb. Ann., Bd. LXXXVIII, p. 357 (1853). — 2) KRUSKAL, Arbeiten pharm. Inst. Dorpat, Bd. VI, p. 15 (1891). — 3) E. A. SCHARLING, Lieb. Ann., Bd. LXXIV, p. 351 (1850). — 4) KRUSKAL, l. c., p. 105. — 5) K. B. LEHMANN u. MORI, Arch. Hyg., 1889, p. 257. Nachweis von Githagin im Getreidemehl: PETERMANN, Ann. chim. phys. (5), Tome XIX, p. 243 (1880). — 6) L. BARTH u. HERZIG, Monatshefte Chemie, Bd. X, p. 161 (1889). — 7) LICOPOLI, Just bot. Jahresber., 1885, Bd. II, p. 446; 1887, Bd. I, p. 179; Bd. II, p. 501. — 8) BANCROFT, Amer. journ. pharm. (4), Vol. XVIII, p. 446 (1887). — 9) THIEL, Journ. pharm. chim., 1889, p. 67. — 10) L. WEIL, Arch. Pharm., Bd. CCXXXIX, p. 363 (1901). — 11) M. GRESHOFF, Ber. chem. Ges., Bd. XXIII, p. 3537 (1890). — 12) J. MOSS, Pharm. journ. Tr., Vol. XVIII, p. 242 (1888); ROSENTHALER, Arch. Pharm., Bd. CCXLI, p. 614 (1903). — 13) POUCHET, Just bot. Jahresber., 1896, Bd. II, p. 477. — 14) E. STÜTZ, Lieb. Ann., Bd. CCXVIII, p. 231 (1883); Ber. chem. Ges., Bd. XVI, p. 1685 (1883). Früher COLLIER, Just bot. Jahresber., 1879, Bd. I, p. 352. — 15) KOBERT, Arch. exp. Path., Bd. XXIII, p. 233 (1887). — 16) P. HOFFMANN, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVI, p. 2722 (1903). — 17) D. PACHORUKOW, Chem. Centr., 1890, Bd. II, p. 515; W. BIELKIN, ibid., 1889, Bd. I, p. 387; KRUSKAL, SCHIAPARELLI, l. c.

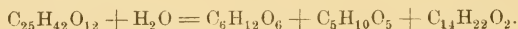
zeichnete HARMS¹⁾ ein saponinartiges Glykosid aus der Rinde von *Rubus villosus*.

Weitere Saponinvorkommnisse: Zygophyllaceen: Fruchtfleisch von *Balanites Roxburghii* 7,2 Proz. nach WEIL²⁾; Rinde, auch Holz, von *Guajacum officinale*: SCHAEER und PAETZOLD³⁾. Rutaceen: Rinde von *Walsura piscidia* Roxb. nach BOORSMA⁴⁾. Polygalasaponine; schon QUEVENNE⁵⁾, welcher aus der Wurzel von *Pol. Senega* das Senegin zuerst isolierte, erkannte die Ähnlichkeit dieser Substanz mit anderen Saponinen. CHRISTOPHSON gewann 2½ Proz. Saponin aus der Senegawurzel. KOBERT und ATLESS⁶⁾ unterscheiden entsprechend der Quillajasäure und Sapotoxin zwei Senegasaponine: Polygalasäure und Senegin. FUNARO⁷⁾ untersuchte das Saponin von *Polygala virginiana* und gab ihm die Formel $C_{32}H_{52}O_{17}$. Über einen weiteren glykosidischen Bestandteil der Senegawurzel berichtete KAIN⁸⁾. Die javanische *Polygala venenosa* Juss. führt nach GRESHOFF⁹⁾ und BOORSMA⁴⁾ ebenfalls ein Saponin. Auch die Polygalacee *Monina polystachya* enthält Saponin¹⁰⁾. *Aesculus-saponin* in den Kötyledonen von *Aesc. Hippocastanum* nach WEIL 10 Proz. Die Substanz wurde schon von FRÉMY¹¹⁾ untersucht, in neuerer Zeit von SCHULZ¹²⁾. Die von ROCHLEDER¹³⁾ in den Kötyledonen unreifer *Aesculussamen* gefundenen Glykoside *Argyraescin* und *Aphrodaescin* sind gleichfalls saponinartige Stoffe¹⁴⁾. Auch die Wurzel von *Aesculus Pavia* enthält Saponin. *Sapindus-Saponin*. Saponin ist reichlich in den Früchten verschiedener *Sapindusarten*: *Saponaria* L., *inaequalis* DC.; *marginatus*, ferner nach WEIL, *S. Mukorossi* Gärt. (10,5 Proz.), nach GRESHOFF *S. Rarak* DC., endlich nach TRABUT¹⁵⁾ von *S. utilis* sogar fast zu 38 Proz. enthalten. KRUSKAL gab diesem Saponin, welches er mit dem Quillajasapotoxin vergleicht, die Formel $C_{31}H_{54}O_{21}$. Nach GRESHOFF führt ferner *Cupania regularis* Bl. Saponin, sodann die *Rhamnacee Colubrina asiatica*. BOORSMA⁴⁾ fand eine Reihe von *Elaeocarpusarten* saponinhaltig, z. B. die Blätter von *E. grandiflora* Sm.; auch von *Monoceras robustum* Miqu. *Sloanea javanica* (Miqu.) soll zwei Saponine: A und B Sloanein enthalten. Die Samen der meisten Theaarten enthalten Saponin. Der Samen der chinesischen *Camellia oleifera* enthält 10 Proz. Saponin: HUGH MACALLUM¹⁶⁾. HOLMES¹⁷⁾ fand Saponin in den Samen von *C. japonica* und *Sasanqua*. Die reifen geschälten *Thea sinensis*-Samen enthalten nach WEIL 10 Proz. Teesaponin und 0,05 Proz. Teesaponinsäure. Auch die Astrinde führt Saponin, nicht aber die Blätter. Das Camellin [MARTIN¹⁸⁾] aus den Samen von *C. japonica*,

1) HARMS, Amer. journ. pharm., 1894, p. 580; G. A. KRAUSS, ibid., 1889, No. 12. — 2) L. WEIL, Arch. Pharm., Bd. CCXXXIX, p. 363 (1901). — 3) SCHAEER, Chem. Centr., 1902, Bd. I, p. 221. — 4) BOORSMA, Mededeeling. s'Lands Plantentuin, Bd. XXXI (1900). — 5) QUEVENNE, Journ. prakt. Chem., Bd. XII, p. 427 (1837); Berzelius' Jahresber., Bd. XVII, p. 309; Bd. XVIII, p. 394 (1839); BOLLEY, Lieb. Ann., Bd. XC, p. 211 (1854). — 6) KOBERT, Pharm. Centralhalle, 1885, p. 631; J. ATLESS, Arbeiten pharm. Inst. Dorpat, Bd. I, p. 57 (1888). — 7) A. FUNARO, Gazz. chim. ital., Vol. XIX, p. 21 (1889); Chem. Centr., 1889, Bd. I, p. 676. — 8) J. KAIN, Pharm. Post, Bd. XXXI, No. 6 (1898). — 9) GRESHOFF, Ber. pharm. Ges., Bd. IX, p. 214 (1899). — 10) Vgl. DRAGENDORFF, Heilpflanzen, p. 340. — 11) FRÉMY, Ann. chim. phys. (2), Tome LVIII, p. 101 (1835). — 12) v. SCHULZ, Arbeiten pharm. Inst. Dorpat, Bd. XIV, p. 107 (1896). — 13) ROCHLEDER, Sitz.-Ber. Wien. Akad., Bd. XLV, p. 675; Bd. LV, p. 819. — 14) Vgl. hierzu LAVES, Verhandl. Naturforsch.-Vers. Karlsbad, 1902, Bd. II, p. 660. — 15) TRABUT, Pharm. journ. Tr., 1896, p. 300. — 16) HUGH MACALLUM, Pharm. journ. Tr. (3), Vol. XIV, p. 21 (1883). — 17) HOLMES, Just bot. Jahresber., 1895, Bd. II, p. 390. — 18) MARTIN, Arch. Pharm., Bd. CCXIII, p. 334 (1878).

ferner das Assamin $C_{18}H_{28}O_{10}$ aus den Samen neben Assamsäure von Th. assamica durch BOORSMA¹⁾ angegeben, sind Saponine. Auch den Cacteen fehlen Saponine nicht: HEYL²⁾ stellte Saponin aus *Cereus gummosus* Engelm. dar. Arten der Lecythidaceengattung *Barringtonia* wurden durch GRESHOFF und WEIL als Saponinpflanzen bekannt gemacht. Die Samen von *B. Vriesei* enthalten 8 Proz. Saponin. Das Barringtonin, welches VAN DEN DRIESSEN-MAREEUW³⁾ aus den Samen von *B. speciosa* Gärtm. isolierte, hat die Zusammensetzung $C_{18}H_{25}O_7(OH)_3$, das „Barringtonin“ ist $C_{16}H_{16}O_3$. BOORSMA⁴⁾ fand zahlreiche javanische Araliaceen aus den Gattungen *Aralia*, *Heptapleurum*, *Paratropis*, *Panax* in den Blättern Saponin führend.

Von Sapotaceen sind durch WEIL *Illipe latifolia* Engl. und *Bassia latifolia* Roxb. als saponinhaltige Samen besitzend angeführt. PECKOLT⁵⁾ verzeichnet ein Saponin von den Samen der *Pouteria Caimito* (Rz. et Pav.). Radlk. Auch das *Omphalocarpin* aus den Früchten von *Omphalocarpum procerum* P. B. [NAYLOR⁶⁾] ist vielleicht ein Saponin. Ferner ist die Rinde von *Pradosia lactescens* (Vell.) Radlk. (= *Chrysophyllum glycyphloeum*: *Cortex Monesiae*) Saponin-haltig: *Monesin* von DEROSNE, HENRY und PAYEN⁷⁾. *Cyclamen-Saponin*, *Cyclamin* ist vielleicht bei den Primulaceen verbreiteter, jedoch bisher nur in den Knollen der *Cyclamen*arten und bei *Primula* nachgewiesen. Mit dem *Cyclamin*, entdeckt von SALADIN⁸⁾ („*Arthanitin*“), befaßten sich eine Reihe von Forschern. MUTSCHLER⁹⁾, sowie MICHAUD¹⁰⁾ geben an, es sei kristallisiert zu erhalten, wogegen andere, auch neuestens PLZAK¹¹⁾ nur amorphes *Cyclamin* gewinnen konnten. Nach MUTSCHLER wird *Cyclamin* durch Emulsin gespalten. Die ältere *Cyclamin*formel KLINGERS¹²⁾ $C_{20}H_{34}O_{10}$ wurde von PLZAK in $C_{25}H_{42}O_{12}$ abgeändert. Bei der Spaltung des *Cyclamins* entsteht dem Letztgenannten zufolge neben 1 Äqu. *Cyclamiretin* (*Sapogenin*) 1 Äqu. Traubenzucker und 1 Äqu. Pentose:



MICHAUD hatte als Konstituenten ein linksdrehendes Disaccharid, *Cyclamose*, angenommen. Das *Primulin* aus der Wurzel von *Primula officinalis* durch HÜNEFELD¹³⁾ isoliert, hält MUTSCHLER für identisch mit *Cyclamin*. Aus *Anagallis arvensis* stellte SCHNEEGANS¹⁴⁾ ein Saponin dar.

Endlich hat sich eine Reihe von Tubifloren als Saponinpflanzen erwiesen. ROSENTHALER¹⁵⁾ stellte ein Saponin dar aus den halbreifen Früchten von *Verbascum sinuatum* L.; Ausbeute 6,13 Proz. *Verbascum-saponin* soll sein $(C_{17}H_{26}O_{10})_4$: es enthält 3 OH-Gruppen. Auch aus den

1) BOORSMA, Diss. Utrecht, 1891. Über Teesaponin auch HOOPER, Just bot. Jahresber., 1895, Bd. II, p. 376. — 2) HEYL, Arch. Pharm., 1901, p. 451. — 3) W. P. VAN DEN DRIESSEN-MAREEUW, Chem. Centr., 1903, Bd. II, p. 841. — 4) BOORSMA, Medeeeling. s'Lands Plantentuin, Bd. XXXI (1900). — 5) TH. PECKOLT, Ber. pharm. Ges., Bd. XIV, p. 28 (1904). — 6) NAYLOR, Pharm. journ. Tr., Vol. XII, p. 478 (1881). — 7) DEROSNE, HENRY u. PAYEN, Lieb. Ann., Bd. XXXVII, p. 352 (1841). — 8) SALADIN, Journ. chim. médic., Tome VI, p. 417. — 9) L. MUTSCHLER, Lieb. Ann., Bd. CLXXXV, p. 214 (1877). — 10) G. MICHAUD, Chem. News, Vol. LIII, p. 232 (1886); Just bot. Jahresber., 1887, Bd. I, p. 183. — 11) FR. PLZAK, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVI, p. 1761 (1903). — 12) A. KLINGER, Sitz.-Ber. med.-phys. Soc. Erlangen, Bd. II, p. 23; HILGER, Arch. Pharm., Bd. CCXXIII, p. 831 (1885). Vgl. auch DE LUCA, Compt. rend., Tome LXXXVII, p. 297 (1878); Ber. chem. Ges., Bd. XII, p. 374 (1879); TUFANOW, Arbeiten pharm. Inst. Dorpat, Bd. I, p. 100 (1888). — 13) HÜNEFELD, Journ. prakt. Chem., Bd. VII, p. 57 (1836); Bd. XVI, p. 141. — 14) SCHNEEGANS, Pharm. Zeitschr. Rußland, 1891, p. 534. — 15) L. ROSENTHALER, Arch. Pharm., Bd. CCXL, p. 57 (1902).

Früchten von *V. phlomoides* und thapsiforme war Saponin zu gewinnen. BOORSMA¹⁾ wies Saponin in den Blättern der Verbenacee *Duranta Plumieri* nach. Sodann sind manche Rubiaceen Saponinpflanzen. Aus dem Fruchtfleische von *Randia dumetorum* Lam. isolierte VOGTHERR²⁾ zwei saponinartige Glykoside: *Randiasaponin* $C_{26}H_{50}O_9$ in 36 Proz. Ausbeute, und *Randiasäure* $C_{30}H_{52}O_{10}$ zu 15 Proz. Ausbeute. *Cephalanthussaponin* wies CLAASSEN³⁾ in der Rinde von *Cephalanthus occidentalis* nach. In den Früchten der *Mussaenda frondosa* L. fand GRESHOFF Saponin.

§ 2.

Weitere Glykoside mit nicht näher chemisch erforschtem Paarling.

Diese Substanzen, bezüglich welcher auch physiologisch botanische Daten größtenteils fehlen, lassen sich hier nur in systematischer Anordnung nach den Stammpflanzen kurz anfügen. Allgemeinere Gesichtspunkte fehlen hier zur Zeit gänzlich.

Pakoein ist ein toxisches Glykosid aus den Samen von *Cycas circinalis* L. [VAN DONGEN⁴⁾].

Coniferen: Aus den Nadeln von *Picea excelsa* isolierte TANRET⁵⁾ ein Glykosid *Picein* $C_{14}H_{18}O_7 + H_2O$, durch Emulsin spaltbar in Traubenzucker und Piceol; letzteres $C_8H_8O_2$ verhält sich in seinen Reaktionen wie ein einwertiges Phenol. Als Pinipikrin bezeichnete KAWALIER⁶⁾ ein amorphes Glykosid $C_{22}H_{36}O_{11}$ aus Nadeln und Rinde verschiedener Coniferen, welches bei der Spaltung 2 Äqu. Traubenzucker und 1 Äqu. Ericinol (p. 606) gibt.

Monocotyledonen: Avenein nach SCHÜTZENBERGER⁷⁾ ein kristallisierbares Glykosid aus *Avena*: $C_{14}H_{20}O_8$, welches bei der Hydrolyse Traubenzucker und einen vanilleartig riechenden Stoff liefert. Das Acorin aus dem Rhizom von *Acorus Calamus* $C_{30}H_{60}O_6$ wurde von THOMS⁸⁾ für ein Glykosid erklärt; die Untersuchungen hierüber sind noch nicht abgeschlossen. Scillain, ein aus *Urginea Scilla* durch JARMERSTED⁹⁾ dargestelltes Glykosid, welches mit verdünnter H_2SO_4 erhitzt, Dextrose, Buttersäure und Isopropylalkohol liefern soll [KURTZ¹⁰⁾]. *Convallaria majalis* enthält in allen Teilen zwei von WALZ¹¹⁾ entdeckte kristallisierbare Glykoside: *Convallamarin* (0,2 Proz.) und *Convallarin*. *Convallamarin*: $C_{28}H_{41}O_{12}$ liefert bei der Hydrolyse das kristallisierbare Con-

1) BOORSMA, Medeeeling. s'Lands Plantentuin, Bd. XXXI (1900). — 2) M. VOGTHERR, Arch. Pharm., Bd. CCXXXII, p. 489 (1894). — 3) E. CLAASSEN, Arbeiten pharm. Inst. Dorpat, Bd. VIII, p. 23 (1892). — 4) J. VAN DONGEN, Chem. Centr., 1903, Bd. I, p. 1312. — 5) C. TANRET, Compt. rend., Tome CXIX, p. 80, 158 (1894). — 6) KAWALIER, Lieb. Ann., Bd. LXXXVIII, p. 360 (1853). — 7) SCHÜTZENBERGER, Journ. phys. chim. (4), Tome XXVII, p. 211 (1878). — 8) H. THOMS, Arch. Pharm., Bd. CCXXIV, p. 466 (1886); Ber. chem. Ges., Bd. XXI, p. 1912 (1888); H. KUNZ, Arch. Pharm., Bd. CCXXVI, p. 529 (1888); A. GEUTHER, Lieb. Ann., Bd. CCXL, p. 92. — 9) A. v. JARMERSTED, Arch. exp. Path., Bd. XI, p. 22 (1879). — 10) FR. KURTZ, Amer. journ. pharm., 1894, p. 245. — 11) WALZ, Berzelius' Jahresber., Bd. XXV, p. 716 (1846). Neuere Lit.: TANRET, Journ. pharm. chim. (5), Tome VI, p. 355 (1882); LÖSCH, Just Jahresber., 1883, Bd. I, p. 95; LANGLEBERT, Journ. pharm. chim. (5), Tome X, p. 26 (1884).

vallamaretin $C_{20}H_{36}O_5$; es wird nach VOTOCEK und VONDRACEK¹⁾ auch d-Galaktose abgespalten.

Dikotyledonen: Glykosid aus der Wurzel von *Piper methysticum* (Kawa) SIEDLER²⁾. Ein Glykosid wurde von REUTER³⁾ für *Urtica*arten, von WEISER⁴⁾ für *Pilea pumila*, von GILBERT und CARNOT⁵⁾ für die Blätter von *Cecropia obtusa* angegeben. Das toxische Glykosid der *Antiaris toxicaria* ist wohl im Milchsafte dieses Baumes lokalisiert. Mit dem „Upas Antjar“ befaßten sich schon PELLETIER und CAVENTOU, sowie MULDER⁶⁾, und der letztgenannte Forscher gewann daraus das kristallisierbare Antiarin. Nach den neueren Untersuchungen ist Antiarin nach der Formel $C_{27}H_{42}O_{10}$ zusammengesetzt, liefert bei der Hydrolyse die der Rhamnose isomere Antiarose und das kristallisierbare Antiarigenin $C_{21}H_{30}O_5$ [KILIANI⁷⁾]. Antiarin gibt eine Gelbfärbung mit eisenhaltiger H_2SO_4 . Leucoglycodrin MERCK⁸⁾ ist ein amorphes Glykosid aus den Blättern von *Leucadendron concinnum*: $C_{27}H_{42}O_{10}$. Nach LLOYD⁹⁾ enthält *Magnolia macrophylla* ein kristallisierbares Glykosid: Magnolin. Calycanthin ein kristallisierbares Glykosid $C_{25}H_{28}O_{11}$, dessen Lösungen stark fluoreszieren, beschrieb HERMANN¹⁰⁾ aus *Calycanthus floridus*.

Von Ranunculaceen sind die Gattungen *Adonis* und *Helleborus* als glykosidführend bekannt. CERVELLO¹¹⁾ fand im Krante von *Adonis vernalis* L. ein durch Gerbsäure fällbares Glykosid: Adonidin. MORDAGNE¹²⁾ erhielt hiervon 0,2 % Ausbeute. Auch *A. cupaniana* Guss. enthält dieselbe Substanz. Die Wurzel von *Adonis amurensis* Reg. u. Radde führt nach TAHARA¹³⁾ ein anderes Glykosid: Adonin $C_{24}H_{40}O_9$, womit nach KROMER¹⁴⁾ auch ein Glykosid aus *A. aestivalis* L. identisch zu sein scheint. Es gibt mit eisenhaltiger Schwefelsäure eine grünblaue Farbenreaktion. Im Rhizom und in den Basalblättern von *Helleborus viridis*, *niger* und *foetidus* sind zwei toxische Glykoside vorhanden, die durch MARMÉ¹⁵⁾ zuerst dargestellt wurden. Helleborein, besonders in *H. niger* zugegen, kristallisierbar, nach THAETER¹⁶⁾ $C_{37}H_{56}O_{18}$, gibt mit konzentrierter H_2SO_4 eine hochrote Reaktion [KOBERT¹⁷⁾]. Bei der Säurehydrolyse entstehen daraus Traubenzucker, blaues, unlösliches Helleboretin $C_{19}H_{30}O_5$ und Essigsäure [HERLANDT¹⁸⁾]. Helleborin, besonders in *H. viridis* reichlich, entdeckt von BASTICK¹⁹⁾, ist leichter in Äther löslich als Helleborein, kristallisiert, soll der Zusammensetzung $C_6H_{10}O$ entsprechen; Spaltungsprodukte sind Zucker und Helleboresin. VANDER-

1) E. VOTOCEK u. VONDRACEK, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVI, p. 4372 (1903). — 2) P. SIEDLER, Verhandl. Naturforsch.-Vers. Kassel, 1903, Bd. II (1), p. 114. — 3) L. REUTER, Chem. Centr., 1889, Bd. II, p. 991. — 4) WEISER, Amer. Journ. pharm., Vol. LX, p. 390 (1880). — 5) GILBERT u. CARNOT, Compt. rend. soc. biol., Tome LV, p. 545 (1903). — 6) PELLETIER u. CAVENTOU, Ann. chim. phys. (2), Tome XXVI, p. 44 (1824); MULDER, Journ. prakt. Chem., Bd. XV, p. 419 (1838); Pogg. Ann., Bd. XLIV, p. 414 (1838). — 7) H. KILIANI, Arch. Pharm., Bd. CCXXXIV, p. 438 (1896). Vgl. auch WEFERS BETTING, Chem. Centr., 1889, Bd. II, p. 141; C. G. SELIGMANN, Journ. of Physiol., Vol. XXIX, p. 39 (1903); AMBROSI, Biochem. Centr., 1903, Ref. No. 335. — 8) MERCK, Bericht 1895 — 9) LLOYD, Amer. Journ. pharm., 1891, p. 438. — 10) HERMANN, Zeitschr. f. Chem., 1868, p. 571. — 11) V. CERVELLO, Arch. exp. Path., Bd. XV, p. 235 (1882); Ber. chem. Ges., Bd. XV, p. 2259 (1882); Bd. XVIII, Ref. p. 160 (1885). — 12) MORDAGNE, Ber. chem. Ges., Bd. XVIII, Ref. p. 566 (1885). — 13) Y. TAHARA, Ber. chem. Ges., Bd. XXIV, p. 2579 (1891). — 14) N. KROMER, Arch. Pharm., Bd. CCXXXIV, p. 452 (1896). — 15) MARMÉ u. HUSEMANN, Lieb. Ann., Bd. CCXXXV, p. 55 (1864). — 16) K. THAETER, Arch. Pharm., Bd. CCXXXV, p. 414 (1897). — 17) KOBERT, Chem. Centr., 1895, Bd. I, p. 1045. — 18) A. HERLANDT, Ber. chem. Ges., Bd. XV, p. 544 (1882). — 19) W. BASTICK, Pharm. Journ. Tr., Vol. XII, p. 74 (1853).

LINDEN¹⁾ versuchte auf mikrochemischem Wege die Lokalisation der Helleborus- und Adonisglykoside in den Geweben festzustellen. Wenn die angewendete Reaktion auf Helleborusglykosid (α Naphthol + H_2SO_4) einwurfsfrei ist, so sind die Glykoside besonders in den äußeren Lagen des Wurzelrindenparenchyms lokalisiert. *Peumus Boldus* aus der Familie der Monimiaceen enthält in den Blättern (*Folia Boldo*) das Glykosid Boldin $C_{30}H_{52}O_8$: CHAPOTEAUT, RENÉ-JURANVILLE, BOURGOIN und VERNE²⁾. Von Cruciferen sind bekannt: das Cheiranthin, ein gelbgefärbtes Glykosid aus Blättern und Samen von *Cheiranthus Cheiri* [REEB³⁾]; das Erisymin aus den Samen von *Erysimum aureum* [SCHLAGDENHAUFFEN und REEB⁴⁾] dem vorigen vielleicht analog, angeblich $C_{41}H_{72}O_2$, von digitalisartiger Wirkung: die angeblich glykosidische Bursasäure [BOMBELON⁵⁾] aus *Capsella Bursa pastoris*. Schließlich enthält auch *Phytolacca decandra* nach Angabe von COSCERA⁶⁾ ein Glykosid.

Eine Reihe von Glykosiden ist aus der Ordnung der Leguminosen zu erwähnen. Der für die Ausläufer von Glycyrrhizaarten charakteristische Stoff von süßem Geschmack wurde bereits 1809 durch ROBIQUET⁷⁾ reiner dargestellt und Glycyrrhizin genannt. Später befaßten sich BERZELIUS, VOGEL und LADE⁸⁾ damit. Es scheint, als ob das Glycyrrhizin ein sporadisch in verschiedenen Pflanzenfamilien vorkommender Stoff wäre. Angegeben ist es von *Astragalus glycyphyllos*, *Abrus precatorius* [HOOPER⁹⁾], *Myrrhis odorata* [SCHROEDER¹⁰⁾], *Chrysophyllum glycyphloeum*, *Guilielma speciosa* Mart (Palme!), vom Rhizom von *Polypodium vulgare*, *semipinnatifidum* und *indivisum* [GUIGNET¹¹⁾]. FLÜCKIGER erhielt aus russischem Süßholz 7,5 Proz. Glykosid. Zum Glycyrrhizinnachweis behandelte GUIGNET das gepulverte Material mit Essigsäure, fügte Alkohol zu, filtrierte vom Niederschlage ab, dampfte das Filtrat zur Sirupdicke ein und zog das Glycyrrhizin aus dem Rückstande mit Wasser aus. Die glykosidische Natur des Stoffes wurde zuerst von GORUP-BESANEZ¹²⁾ erkannt; FLÜCKIGER¹³⁾ fand, daß das Glykosid als saures Ammonsalz einer Säure: Glycyrrhizinsäure, aufzufassen sei. Nach HABERMANN¹⁴⁾ erhält man durch Behandlung mit Eisessig aus dem käuflichen Glycyrrhizin das saure glycyrrhizinsäure Ammon kristallisiert. Nach SESTINI¹⁵⁾ aber handelt es sich im Süßholz vorwiegend um glycyrrhizinsäuren Kalk und Kali. Die freie Glycyrrhizinsäure kennt man nur amorph: sie hat stark süßen Geschmack, reduziert stark alkalische Kupferlösung und ist dreibasisch. Die Hydrolyse des Glycyrrhizins bedarf erneuter Untersuchung. HABERMANN hat die Meinung von ROESCH¹⁶⁾,

1) E. VANDERLINDEN, Rec. trav. Institut. Bot. Bruxelles, Tome V, p. 135 (1901). — 2) BOURGOIN u. VERNE, Bull. soc. chim., 1872, p. 481; JURANVILLE, Chem. Centr., 1887, p. 415; CHAPOTEAUT, Compt. rend., Tome CXVIII, p. 1052 (1884). 3) M. REEB, Arch. exp. Path., Bd. XLI, p. 302 (1898). — 4) SCHLAGDENHAUFFEN u. REEB, Compt. rend., Tome CXXXI, p. 753 (1900); Just bot. Jahresber., 1902, Bd. II, p. 60. — 5) E. BOMBELON, Chem. Centr., 1888, Bd. I, p. 524. — 6) N. COSCERA, Chem. Centr., 1887, p. 576. — 7) ROBIQUET, Ann. de chim., Tome LXXII, p. 143 (1809). — 8) BERZELIUS, Jahresber., Bd. VII, p. 227 (1828); Pogg. Ann., Bd. X, p. 243 (1827); A. VOGEL, Journ. prakt. Chem., Bd. XXVIII, p. 1 (1843); T. LADE, Lieb. Ann., Bd. LIX, p. 224 (1846). — 9) HOOPER, Amer. Journ. Pharm., 1894, p. 937. — 10) SCHROEDER, Arch. Pharm., Bd. CCXXXIII, p. 621 (1885). — 11) E. GUIGNET, Compt. rend., Tome C, p. 151 (1885). — 12) GORUP-BESANEZ, Lieb. Ann., Bd. CXVIII, p. 236 (1861). — 13) FLÜCKIGER, Pharmakognosie, 1. Aufl., p. 198 (1867); ROUSSIN, Journ. Pharm., Bd. XXII, p. 6 (1875). — 14) HABERMANN, Ber. chem. Ges., Bd. X, p. 870 (1877); Bd. XIII, p. 1362 (1880), Bd. XII, p. 2102 (1879); Lieb. Ann., Bd. CCXVII, p. 105 (1879); Sitz.-Ber. Wien. Akad., Bd. LXXVIII (II), p. 685; Bd. LXXX (II), p. 731. — 15) SESTINI, Ber. chem. Ges., Bd. XI, p. 1690 (1878). — 16) L. ROESCH, Dissert. Erlangen, 1877.

wonach Dextrose abgespalten werden soll, bestritten und angegeben, daß eine der Zuckersäure isomere Säure: Parazuckersäure entsteht. Besser charakterisiert ist das Glycyrretin, das zweite Spaltungsprodukt, welches kristallisiert, der Formel $C_{16}H_{24}O_6$ entspricht und in der Kalischmelze p-Oxybenzoëssäure und Essigsäure liefert [WESELSKY und BENEDIKT¹⁾]. Aus *Gl. lepidota* erhielt MAC CULLOUGH²⁾ 8,53 Proz. Glykosid.

Ein Glykosid der Wurzel von *Ononis spinosa*: Ononid [REINSCH³⁾] ist dem Glycyrrhizin sehr ähnlich, nach HOFFMANN⁴⁾ vielleicht sogar damit identisch. Ein zweites Ononisglykosid ist das Oncnin [REINSCH, HLASIWETZ⁵⁾]. Dieses zerfällt bei der Hydrolyse in Traubenzucker und Formonetin $C_{24}H_{20}O_6$. Längeres Kochen mit Barythydrat spaltet das Ononin $C_{30}H_{34}O_{13}$ in Onospin $C_{29}H_{34}O_{12}$ und Ameisensäure. Onospin liefert in der Hydrolyse Ononetin $C_{63}H_{22}O_6$ und Zucker: HLASIWETZ, BÜLOW, VON HEMMELMAYR⁶⁾. Formonetin liefert in der Kalischmelze 2,4 Dioxybenzoëssäure. Lupinenglykosid: Lupinin aus Keimlingen von *Lupinus luteus*: SCHULZE und BARBIERI⁷⁾; kristallisierbar, $C_{29}H_{34}O_{16}$. Bei der Hydrolyse entstehen Traubenzucker und Lapigenin: $C_{17}H_{12}O_6$, gelbe Kristalle [SCHUNCK und MARCHLEWSKI⁸⁾]. Coronillin: Glykosid aus *Cor. scorpioides* und den Samen verschiedener Coronillaarten: SCHLAGDENHAUFFEN und REEB⁹⁾; Zusammensetzung soll sein $2(C_7H_{12}O_5)$. Es gibt eine Rotfärbung mit HNO_3 und etwas Kupferchlorid und hat digitalisartige Wirkungen. Wistarin: in der Rinde von *Wistaria sinensis*, ein kristallisierbares toxisches Glykosid: OTTOW¹⁰⁾. Gastrolobin: ein in den Blättern und jungen Trieben des *Gastrolobium bilobum* enthaltenes Glykosid: J. v. MÜLLER und RUMMEL¹¹⁾. Leptandrin: aus der Wurzel von *Leptandra virginica*: v. SCHROEDER¹²⁾. Die Wurzel von *Baptisia tinctoria* enthält nach den Angaben desselben Forschers zwei Glykoside: Baptisin und Baptin. Nach GORTER¹³⁾ ist Baptisin $C_{26}H_{32}O_{14}$ und liefert hydrolysiert Rhamnose und Baptigenin $C_{11}H_{12}O_6$. Eine weitere Substanz wurde Pseudobaptisin genannt; dieselbe soll bei der Hydrolyse Rhamnose, Dextrose und Pseudobaptigenin liefern. Tephrosin, der Giftstoff von *Tephrosia toxicaria*, ist nach THOMSON¹⁴⁾ in seiner Glykosidnatur zweifelhaft. Derrid, das von GRESHOFF¹⁵⁾ entdeckte toxische Glykosid der Wurzelrinde von *Derris elliptica* Bth., auch in *Mundulea suberosa* Bth. *Ormocarpum* und *Lonchocarpus violaceus* Jacq. H. B. K.¹⁶⁾ enthalten; nach SILLEVOLDT¹⁷⁾, $C_{33}H_{30}O_{10}$, nur amorph bekannt. *Derris uliginosa* scheint dieses

- 1) WESELSKY u. BENEDIKT, Ber. chem. Ges., Bd. IX, p. 1158 (1876). — 2) L. MAC CULLOUGH, Amer. Journ. pharm., 1890, p. 388. Über Glycyrrhizin noch TSCHURCH, Schweiz. Wochenschr. Chem. Pharm., Bd. XXXVI, No. 18 (1898). Glycyrrhizinbestimmung: B. HAFNER, Zeitschr. österr. Apoth.-Ver., Bd. XXXVII, p. 542 (1899); Bd. XXXVIII, p. 241, 731 (1900). — 3) REINSCH, Berzelius' Jahresber., Bd. XXIII, p. 384 (1844). — 4) E. HOFFMANN, Dissert. Erlangen, 1890. — 5) REINSCH, l. c., p. 506; HLASIWETZ, Journ. prakt. Chem., Bd. LXV, p. 419 (1855). — 6) HLASIWETZ, l. c.; W. BÜLOW, Dissert. Dorpat, 1891; F. v. HEMMELMAYR, Ber. chem. Ges., Bd. XXXIII, p. 3538 (1900); Monatshefte Chem., Bd. XXIII, p. 134 (1902); Bd. XXIV, p. 132 (1903); Bd. XXV, p. 555 (1904). — 7) SCHULZE u. BARBIERI, Ber. chem. Ges., Bd. XI, p. 2200 (1878). — 8) SCHUNCK u. MARCHLEWSKI, Lieb. Ann., Bd. CCLXXVIII, p. 352. — 9) SCHLAGDENHAUFFEN u. REEB, Chem. Centr., 1896. Bd. II, p. 430. — 10) OTTOW, Chem. Centr., 1887, p. 802. — 11) F. v. MÜLLER u. RUMMEL, Zeitschr. allg. österr. Apoth.-Ver., Bd. XVIII, p. 81 (1880). — 12) W. v. SCHROEDER, Just bot. Jahresber., 1885, Bd. I, p. 55. — 13) K. GORTER, Arch. Pharm., Bd. CCXXXV, p. 30, 321, 494 (1897). — 14) C. THOMSON, Dissert. Dorpat., 1882. — 15) M. GRESHOFF, Ber. chem. Ges., Bd. XXIII, p. 3537 (1890); Ber. pharm. Ges., Bd. IX, p. 214 (1899). — 16) J. F. POOL, Nederland. Pharm. Tijdschr., Bd. X, p. 18 (1898). — 17) H. VAN SILLEVOLDT, Arch. Pharm., Bd. CCXXXVII, p. 595 (1899); Nederland. Tijdschr. Pharm., Bd. XI, p. 246 (1899).

Glykosid nach POWER¹⁾ nicht zu führen. Pachyrrizid in dem Samen von *Pachyrrhizus angulatus* Rich.; hellgrün, amorph: $C_{30}H_{24}O_{10}$ (GRESHOFF, SILLEVOLDT l. c.). Timboin, $C_{34}H_{32}O_{10}$, nach GRESHOFF in *Derris negrensis* Bth., auch in der Wurzel von *Tephrosea toxicaria*, ferner bei Sapindaceen gefunden: *Serjania cuspidata* und *lethalis*; *Paullinia pinnata* [PFAFF²⁾]. Alle drei Glykoside scheinen nahe verwandte Stoffe darzustellen. Ferner gab GRESHOFF an das Erythrinin von *Erythrina Broteroi* Hassk. und das Hypophorin aus *E. subumbrans* Hassk.

Hydrangin, ein von BONDURANT und SCHROETER³⁾ für *Hydrangea arborescens* angegebenes kristallisierendes Glykosid $C_{31}H_{25}O_{11}$, dessen Lösungen in Alkalien Fluoreszenz zeigen. Hiervon ist nach SUEBERT⁴⁾ das in der Wurzel von *H. paniculata* enthaltene Pseudohydrangin verschieden.

In der Rinde der *Rabelaisia philippinensis* (Rutaceae) fand PLUGGE⁵⁾ ein toxisches Glykosid. Valdivin nach TANRET⁶⁾, ein in den bitteren Früchten der *Simaba valdivia* Planch. (Simarubaceae) enthaltenes Glykosid $C_{18}H_{24}O_{10}$, dessen wässrige Lösungen stark schäumen; damit identisch ist das Cedrin LEWYS⁷⁾ von *Simaba Cedron* Aubl. Samaderin, ein kristallinisches Glykosid aus dem Samen von *Samadera indica* [RIJN⁸⁾]. Coriamyrtin in Früchten und Blättern der *Coriaria myrtiflora*: $C_{30}H_{36}O_{10}$, kristallisiert: RIBAN⁹⁾. Karakin aus dem Samen von *Corynocarpus laevigata*: SKEY¹⁰⁾. Aus demselben Anacardiaceensamen stellten EASTERFIELD und ASTON¹¹⁾ ein zweites Glykosid: *Corynocarpin* dar. Karakin ist $C_{15}H_{21}O_{15}N_3$ (?). Celastrus-Glykosid, Celastrin in den Blättern von *Celastrus obscurus*: DRAGGENDORFF¹²⁾. Evonymin in der Wurzelrinde von *Evonymus atropurpurea*, auch in der Astrinde vorhanden; bei *Ev. europaea* nicht gefunden. Wasserlöslich, kristallisierbar: PRESCOTT, ROMM, NAYLOR und CHAPELIN¹³⁾. Vitisglykosid: ein glykosidischer gelber Farbstoff in herbstlichen Vitisblättern: SCHUNCK, KNECHT und MARCHLEWSKI¹⁴⁾. Corchorin aus dem Samen von *Corchorus capsularis*, toxisch: TSUNO¹⁵⁾. Tiliadin $C_{21}H_{32}O_2$ aus Blättern und Rinde von *Tilia*, vielleicht auch in *Cirsium arvense* enthalten; Spaltungsprodukte: Glykose und Tiliacetin: LATSCHINOW, BRÄUTIGAM¹⁶⁾. Über das von NANNINGA¹⁷⁾ aus Teeblättern gewonnene Glykosid ist noch nichts weiter bekannt geworden. Helianthemunglykosid von *Hel. annuum*: CRUTCHER¹⁸⁾. Carposid aus den Blättern der *Carica Papaya*: VAN RIJN¹⁹⁾. Eugeniaglykosid aus den Blättern der *Eugenia Chekan*: HÖHN²⁰⁾. *Memecylon tinctorium*

1) F. B. POWER, Chem. Centr., 1903, Bd. I, p. 655, 779. — 2) F. PFAFF, Arch. Pharm., Bd. CCXXIX, p. 31 (1891). — 3) BONDURANT, Amer. Journ. Pharm., 1887, p. 123; SCHROETER, ibid., 1889, No. 3. — 4) A. SUEBERT, ibid., 1898, No. 11. Linin, $C_{22}H_{34}O_9$, Glykosid aus *Linum catharticum*: J. St. HILLS und W. P. WYNN, Proc. Chem. Soc., Vol. XXI, p. 74 (1903). — 5) P. C. PLUGGE, Archiv. de Pharmacodyn., 1896, Tome II, p. 537. — 6) TANRET, Compt. rend., Tome XCI, p. 886 (1880). — 7) LEWY, Compt. rend., Tome XXXII, p. 510. — 8) RIJN, Glykoside (1900), p. 272. — 9) RIBAN, Compt. rend., Tome LVII, p. 798; Tome LXIII, p. 680, 476. — 10) W. SKEY, Chem. News, Vol. XXVII, p. 190 (1873). — 11) T. H. EASTERFIELD u. B. C. ASTON, Proc. Chem. Soc., Vol. XIX, p. 191 (1903). — 12) DRAGGENDORFF, Arch. Pharm., Bd. CCXII, p. 97 (1878). — 13) PRESCOTT, Amer. Journ. Pharm. (4), Vol. L, p. 563; G. ROMM, Chem. Centr., 1885, p. 442; W. NAYLOR u. E. CHAPELIN, Pharm. Journ. Tr., 1889, p. 273. — 14) E. SCHUNCK, KNECHT und MARCHLEWSKI, Ber. Chem. Ges., Bd. XXVII, p. 487 (1894). — 15) K. TSUNO, Monatshefte prakt. Tierheilkunde, Bd. VI, p. 455 (1895). — 16) LATSCHINOW, Chem. Centr., 1890, Bd. I, p. 429; W. BRÄUTIGAM, Arch. Pharm., Bd. CCXXXVIII, p. 555, 561 (1900). — 17) W. NANNINGA, Kochs Jahresber. Gärungsorganism., Bd. XI, p. 389 (1900). — 18) CRUTCHER, Amer. Journ. Pharm., Vol. LX, p. 390 (1888). — 19) VAN RIJN, Arch. Pharm., 1897. — 20) J. HÖHN, Just bot. Jahresber., 1883, Bd. I, p. 96.

(Melastomaceae) enthält nach DRAGGENDORFF¹⁾ in den Blättern ein Glykosid. Aucubin aus den Samen der *Aucuba japonica*, kristallisierbar, durch Emulsin spaltbar: BOURQUELOT und HÉRISSEY²⁾. Aucubin $C_{13}H_{19}O_8 + H_2O$ liefert bei der Hydrolyse Dextrose und Aucubigenin $C_7H_9O_3$. Araliin in der Rinde von *Aralia spinosa*: HOLDEN, LILLY³⁾. Hederaglykosid: Aus Epheublättern gewann zuerst HARTSEN⁴⁾ einen kristallisierbaren Stoff, Hederasäure [DAVIES⁵⁾]. KINGZETT⁶⁾ sprach sie als Glykosid an. VERNET⁷⁾ gab dem Glykosid die Formel $C_{32}H_{54}O_{11}$, BLOCK⁸⁾ der aus Ephensamen isolierten Substanz die Formel $C_{16}H_{26}O_4$. HOUDAS⁹⁾ nennt die Substanz Hederin $C_{64}H_{104}O_{19}$ und gibt unter den Spaltungsprodukten Rhamnose an. Kellin aus dem Samen von *Ammi visnaga*: MUSTAPHA¹⁰⁾. Osmorrhizaglykosid aus der Wurzel von *Osmorrhiza longistylis* Raf.: GREEN¹¹⁾. Sympetalae: Ericaceenglykoside: Ericolin weit verbreitet bei Ericaceen, in den Blättern von *Ledum*, *Erica*, *Calluna*, *Rhododendron*, *Gaultheria*, *Epigaea* [ROCHLEDER und SCHWARZ, OXLEY¹²⁾]. Amorph: $C_{34}H_{56}O_{21}$. Sein Konstituent: Ericinol $C_{10}H_{16}O$ ist ein eigentümlich riechendes Oel. Rhododendrin in den Blättern von *Rhodod.* *Chrysanthemum*: ARCHANGELSKI¹³⁾. Kristallinisch: $C_{16}H_{22}O_7$. Liefert bei der Hydrolyse das kampferartige Rhododendrol $C_{10}H_{12}O_2$ und Zucker. Andromedotoxin oder Asebotoxin entdeckt von PLUGGE¹⁴⁾ in den Blättern der *Andr. polifolia* und von ELJKMAN¹⁵⁾ bei *A. japonica*. Es wurde von PLUGGE, ZAAYER, LASCHÉ, BOORSMA¹⁶⁾ noch bei vielen anderen Ericaceen nachgewiesen: *Azalea*, *Rhododendron ponticum* und *javanicum* Reinw., *Pernettya repens*, ferner in *Monotropa uniflora* und in *Kalmia*. Gibt mit konz. H_2SO_4 Rotfärbung. Formel $C_{31}H_{51}O_{10}$. Asebotin $C_{24}H_{28}O_{12}$ nach ELJKMAN¹⁷⁾ ein zweites Glykosid aus *Andromeda japonica*, dessen Spaltungsprodukte das kristallisierbare Asebogenin $C_{15}H_{18}O_7$ und Zucker sind. — Sapotaceen: Sapotin aus dem Samen von *Achras Sapota*: MICHAUD¹⁸⁾; $C_{29}H_{52}O_{20}$, Spaltungsprodukt ist das amorphe Sapotiretin $C_{17}H_{32}O_{10}$. Mit Sapotin dürfte das von COTTON¹⁹⁾ aus einer Sideroxylonart gewonnene Arganin identisch sein. Macleyin nannte SPIEGEL²⁰⁾ ein toxisches Glykosid aus dem Samen von *Illipe Maccleyana*: $C_{17}H_{32}O_{10}$.

Phillyrin, ein in mehreren Oleaceen gefundenes Glykosid: *Phillyrea*-arten, *Olea fragrans*, *Forsythia suspensa* [BERTAGNINI, ELJKMAN²¹⁾], wahr-

- 1) DRAGGENDORFF, Pharm. Ztg. f. Rußland, Bd. XXI, p. 232 (1882). —
- 2) BOURQUELOT u. HÉRISSEY, Compt. rend., Tome CXXXIV, p. 1441 (1902); Tome CXXXVIII, p. 1114 (1904); Ann. chim. phys. (8), Tome IV, p. 289 (1905). —
- 3) HOLDEN, Ber. chem. Gesellsch., Bd. XIV, p. 1112 (1881); J. K. LILLY, ibid., Bd. XV, p. 2746 (1882). —
- 4) HARTSEN, Arch. Pharm., Bd. III, p. 299 (1875). —
- 5) DAVIES, Pharm. Journ. Tr. (3), Vol. VIII, p. 205 (1877). —
- 6) KINGZETT, ibid., p. 206. —
- 7) VERNET, Bull. soc. chim. (2), Tome XXXV, p. 231; Compt. rend., Tome XCII, p. 360 (1881). —
- 8) H. BLOCK, Arch. Pharm., Bd. CCXXVI, p. 953 (1888). —
- 9) HOUDAS, Compt. rend., Tome CXXXVIII, p. 1463 (1899). —
- 10) J. MUSTAPHA, Compt. rend., Tome LXXXIX, p. 442 (1879). —
- 11) H. J. GREEN, Amer. Journ. Pharm., Vol. LIV, p. 149 (1882). —
- 12) ROCHLEDER u. SCHWARZ, Sitz.-Ber. Wien. Akad., Bd. IX, p. 308 (1852); J. OXLEY, Just bot. Jahresber., 1873, p. 290. Auch THAL, Dissert. Dorpat 1883. Vgl. auch A. KANGER, Chem.-Ztg., Bd. XXVII, p. 794 (1903). —
- 13) ARCHANGELSKI, Arch. exp. Pathol., Bd. XLVI, p. 313 (1901). —
- 14) P. C. PLUGGE, Arch. Pharm., Bd. CCXXI, p. 1, 813 (1883). —
- 15) J. F. ELJKMAN, Ber. chem. Ges., Bd. XVI, p. 86 (1883). —
- 16) PLUGGE, Arch. Pharm., Bd. XXII, p. 905 (1884); Bd. CCXXIX, p. 552 (1891); DE ZAAYER u. PLUGGE, Pflüg. Arch., Bd. XL, p. 480 (1887); J. M. LASCHÉ, Just bot. Jahresber., 1889, Bd. I, p. 370; BOORSMA, Mededeel. s'Lands Plantentuin, Bd. XXXI, (1900). —
- 17) ELJKMAN, Ber. chem. Ges., Bd. XVI, p. 2769 (1883). —
- 18) G. MICHAUD, Ber. chem. Ges., Bd. XXV, p. 283; Chem. Centr., 1892, Bd. I, p. 207. —
- 19) COTTON, Journ. Pharm., cit. bei RIJN, Glykoside (1900), p. 351. —
- 20) L. SPIEGEL, Chem.-Ztg., Bd. XX, p. 970 (1896). —
- 21) N., BER-

scheinlich $C_{26}H_{32}O_{11}$. Sein Spaltungsprodukt Phillygenin $C_{20}H_{22}O_6$ steht vielleicht zum Coniferylalkohol in Beziehungen; bei der trockenen Destillation liefert es Eugenol und Vanillin. Ibotin aus den Samen von *Ligustrum Ibotu*: G. MARTIN¹⁾. Chionanthin in Stamm- und Wurzelrinde von *Chionanthus virginica*, $C_{22}H_{28}O_{19}$, ist nach W. v. SCHULZ²⁾ ein saponinartiges Glykosid. Loganin in der Fruchtpulpa von *Strychnos nux vomica*: DUNSTAN und SHORT³⁾; $C_{26}H_{36}O_{11}$ oder $C_{25}H_{34}O_{14}$, gibt eine purpurrote H_2SO_4 -Reaktion, kristallisierbar. Von Gentianaceen: Menyanthin aus den grünen Teilen der *Menyanthes trifoliata*, amorph, $C_{33}H_{50}O_{14}$; Spaltungsprodukt Menyanthol ($C_7H_{11}O_2$)_x, aromatisch riechend, Phenol- und Aldehydcharakter [LUDWIG und KROMAYER⁴⁾]. Erythrocentaurin aus *Erythraea Centaurium* und *Sabattia vulgaris*, $C_{27}H_{24}O_8$: LENDRICH⁵⁾. Gentiopikrin aus dem Rhizom von *Gentiana lutea*, KROMAYER, BOURQUELOT⁶⁾; kristallisierend: $C_{20}H_{30}O_{12}$. Spaltungsprodukt ist das amorphe Gentiogenin $C_{14}H_{16}O_5$.

Apocynaceen. Strophantin, das durch HARDY und GALLOIS⁷⁾ aufgefundenene kristallisierbare Glykosid der Samen von *Strophantus hispidus*, Kombé n. a. findet sich auch in der Wurzelrinde und anderen Organen der *Strophantus*-arten (FRASER, KARSTEN⁸⁾; in den Samen nach DUMAS⁹⁾ etwa 5—6 Proz. DUBIGADOUX und DURIEU¹⁰⁾ wollen Strophantin auch im Milchsafte des *Nerium Oleander* von Algier gefunden haben. Über die Eigenschaften des Strophantin berichteten ARNAUD, KOHN und KULISCH, sowie FEIST¹¹⁾. Die erstgenannten Forscher gaben ihm die Formel $C_{31}H_{48}O_{12}$. FEIST jedoch $C_{32}H_{48}O_{16}$. Auch bezüglich des bei der Spaltung entstehenden Zuckers ist eine sichere Meinung bisher nicht erzielt worden; das Strophantidin $C_{28}H_{40}O_6$, (KOHN und KULISCH l. c.) der Zuckerpaarling im Strophantin, gibt bei der Oxydation mit Chromsäure Benzoësäure. Nach FEIST gibt es noch ein zweites Strophanthusglykosid, das Pseudostrophantin $C_{38}H_{56}O_{15}$, welches auch andere Spaltungsprodukte als das Strophantin liefern soll. Ouabain, von ARNAUD¹²⁾ aus dem Holze der *Acocanthera Ouabai Cathel.* dargestellt, soll außerdem im Samen von *Strophantus glaber* (= *gratus* Franch.) vorkommen: $C_{30}H_{46}O_{12}$, kristallisierbar; bei der Hydrolyse soll Rhamnose entstehen. Damit identisch ist das von THOMS und MAXNICH¹³⁾ dargestellte „g-Strophantin“. Leccoin wurde von FRASER und TILLIE¹⁴⁾ ein

ZELIUS Jahresber., Bd. XVII, p. 306 (1839); C. BERTAGNINI, Lieb. Ann., Bd. XCII, p. 109 (1854); J. F. ELKMAN, Rec. trav. chim. P.-B., Tome V, p. 127; Chem. Centr., 1886, p. 722.

1) G. MARTIN, Arch. Pharm., Bd. CCXIII, p. 338 (1878). — 2) W. v. SCHULZ, Arbeiten pharm. Inst. Dorpat, Bd. XIV, p. 113 (1896). — 3) W. R. DUNSTAN u. F. W. SHORT, Ber. chem. Ges., Bd. XVII, Ref. p. 359 (1884). — 4) LUDWIG u. KROMAYER, Arch. Pharm., Bd. CVIII, p. 263 (1861). — 5) K. LENDRICH, ibid., 1892, p. 48. — 6) KROMAYER, ibid., Bd. CX, p. 27; BOURQUELOT u. HERISSEY, Compt. rend., Tome CXXXI, p. 113 (1900). — 7) E. HARDY u. N. GALLOIS, Compt. rend., Tome LXXXIV, p. 261 (1877); Ber. chem. Ges., Bd. X, p. 492 (1877). — 8) T. R. FRASER, Pharm. journ. Tr., Vol. XIX, p. 660 (1889); W. KARSTEN, Ber. pharm. Ges., Bd. XII, p. 241 (1902). — 9) V. DUMAS, Just bot. Jahresber., 1895, Bd. II, p. 378. — 10) DUBIGADOUX u. DURIEU, Journ. Pharm., 1898, No. 10. — 11) ARNAUD, Compt. rend., Tome CVII, p. 179 (1888); L. KOHN u. V. KULISCH, Ber. chem. Ges., Bd. XXXI, p. 514 (1898); Monatshefte Chem., Bd. XIX, p. 385 (1898); F. FEIST, Ber. chem. Ges., Bd. XXXI, p. 534; Bd. XXXIII, p. 2063 (1900). — 12) ARNAUD, Compt. rend., Tome CVII, p. 1011 (1888); ibid., p. 1162; Tome CXXVI, p. 346, 1208 (1898); LEWIN, Virch. Arch., Bd. CXXXIV, p. 231 (1893). — 13) H. THOMS, Ber. pharm. Ges., Bd. XIV, p. 104 (1904). Auch das von BRIEGER [Deutsche med. Wochenschr., Bd. XXV, No. 39 (1899)] untersuchte „Wakamba-pfeilgift“ gehört vielleicht hierher; L. BRIEGER u. M. KRAUSE, Zeitschr. exper. Pathol., Bd. I, p. 93 (1905). — 14) R. TH. FRASER u. TILLIE, Pharm. journ. Tr., 1895—96, p. 76.

Glykosid der *Acocanth. Deflersii* genannt. Ein Homologon zum Ouabain ist nach FAUST¹⁾ das *Acocantherin*, ein aus *Acoc. abyssinica* stammendes Glykosid $C_{32}H_{50}O_{12}$, welches als Dimethylouabain anzusehen ist. Auch dieses ergibt bei der Hydrolyse Rhamnose. BRIEGER und DIESELHORST²⁾ isolierten noch ein weiteres angeblich von *Acocanthera abyssinica* stammendes Glykosid aus dem „Schaschi“-Pfeilgift: $C_{29}H_{44}O_{13}$, welches sie *Abyssinin* nannten. Ähnlich dürfte auch das *Carissin* sein, welches BANCROFT³⁾ von *Carissa ovata* var. *stolonifera* Bail. angab; nach MAIDEN und SMITH⁴⁾ findet es sich in der Rinde dieses Baumes. Nach BOORSMA sind glykosidförende Pflanzen außer in der Gattung *Carissa* noch unter den Arten von *Vallaris*, *Pottsia*, *Aganosma*, *Kickxia*; ferner sind *Allamanda cathartica* L. und *Willoughbya firma* hier zu nennen. Die Glykoside von *Nerium Oleander*, mit welchen sich zuerst LUKOWSKY, sowie BETELLI⁵⁾ befaßten, hat SCHMIEDEBERG⁶⁾ aufgeklärt. Das Hauptglykosid ist das *Oleandrin*, welches von dem digitaleinartigen *Neriin* und dem *Neriantin* begleitet wird. In der Rinde von *Nerium* gab später PIESCZEK⁷⁾ noch das kristallisierende *Rosaginin* außer *Neriin* an. Genauere chemische Untersuchungen über diese Stoffe stehen noch aus. Bei *Nerium odorum* Sol. fand GREENISH⁸⁾ in Stamm und Wurzelrinde zwei Glykoside, das *Neriodorin* und *Neriodorein*; SCHMIEDEBERG hält dieselben für identisch mit *Oleandrin* und *Neriin*. BOSE⁹⁾ gab noch ein drittes Glykosid: *Karabin* $C_{21}H_{49}O_6$ an, welches wie die beiden anderen saponinartigen Charakter haben soll. Aus *Apocynum cannabinum* isolierte SCHMIEDEBERG¹⁰⁾ das wasserlösliche Glykosid *Apocynin* neben dem nicht glykosidischen *Apocynin*. In der Rinde der *Plumiera acutifolia* Poir. kommt das kristallisierbare Glykosid *Plumierid* vor: MERCK, BOORSMA, FRANCHIMONT¹¹⁾. Vielleicht identisch damit ist das von PECKOLT¹²⁾ angegebene *Agoniadin* aus *Plum. lancifolia*. In den Samen von *Cerbera Odollam* Gärtn. ist das kristallisierbare *Cerberid* enthalten, nach PLUGGE¹³⁾ $C_{27}H_{46}O_8$, entdeckt von DE VRIJ¹⁴⁾; sein Spaltungsprodukt ist das *Cerberetin* $C_{19}H_{26}O_4$. GRESHOFF unterscheidet noch ein *Odollin*. Nach PLUGGE ist mit *Cerberid* isomer das *Tanghinin* aus *Tanghinia venenifera*. Da aber diese Pflanze meist mit *Cerbera Odollam* verwechselt worden zu sein scheint, dürften möglicherweise beide Glykoside das *Cerberid* betreffen. Die Samen von *Thevetia nerifolia* Juss. enthalten nach DE VRIJ¹⁵⁾ das kristallisierende *Thevetin*. WARDEN¹⁶⁾ ermittelte noch ein zweites Glykosid daraus. Von *Thevetia*

1) E. S. FAUST, Arch. exp. Path., Bd. XLVIII, p. 272; Bd. XLIX, p. 446 (1903). — 2) L. BRIEGER u. G. DIESELHORST, Chem. Centr., 1903, Bd. I, p. 425; Biochem. Centr., 1903, Ref. No. 1139. — 3) T. L. BANCROFT, Pharm. Journ. Tr. (3), Vol. XXV, p. 253 (1894/95). — 4) MAIDEN u. SMITH, Just bot. Jahresber., 1896, Bd. II, p. 473. — 5) LUKOWSKY, Journ. Pharm. (3), Bd. XLVI, p. 397 (1861); BETELLI, Ber. chem. Ges., Bd. VIII, p. 1197 (1875); E. FINOCCHI, ibid., Bd. XIV, p. 2602 (1881). — 6) O. SCHMIEDEBERG, Arch. exp. Path., Bd. XVI, p. 149 (1882); Ber. chem. Ges., Bd. XVI, p. 253 (1883). — 7) E. PIESCZEK, Arch. Pharm., Bd. CCXXVIII, p. 352 (1890). — 8) H. GREENISH, Pharm. Journ. Tr., 1881, p. 873; 1883, p. 289. — 9) R. C. BOSE, Proc. chem. soc., Vol. XVII, p. 92 (1901). — 10) O. SCHMIEDEBERG, l. c. — 11) MERCK, Chem. Centr., 1896, Bd. I, p. 561; BOORSMA, Meded. s'Lands Plantentuin, 1894, Bd. XIII, p. 11; A. FRANCHIMONT, Chem. Centr., 1899, Bd. II, p. 879; 1901, Bd. I, p. 784. — 12) PECKOLT, Arch., Pharm., Bd. CXCH, p. 34 (1870). — 13) P. C. PLUGGE, Arch. Pharm., Bd. CCXXXI, p. 10 (1892); Chem. Centr., 1893, Bd. I, p. 426. — 14) DE VRIJ, Sitz.-Ber. Wien. Akad., 1864; GRESHOFF, Verslag s'Lands Plantentuin, 1890, p. 70; 1898, p. 131; Ber. chem. Ges., Bd. XXIII, p. 3537 (1890). — 15) DE VRIJ, Pharm. Journ. Tr., 1881, p. 457. — 16) C. J. H. WARDEN, Pharm. Journ., 1882, p. 42.

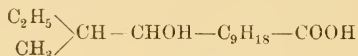
Iccotli A. DC. gewann HERRARA¹⁾ das Thevetosin. Endlich werden mehrere Glykoside aus den Blättern von *Urechites suberecta* Müll. Argov. angegeben; BOWREY²⁾ führt an Urechitin $C_{28}H_{42}O_8$, Urechitoxin $C_{15}H_{20}O_5$; letzteres dürfte aber ein Spaltungsprodukt des Urechitins sein. Urechitin gibt eine rotviolette Reaktion mit H_2SO_4 .

Auch die Asclepiadeen sind eine an Glykosiden reiche Pflanzenfamilie. Ob es der Milchsaft ist, welcher als Hauptsitz dieser meist toxisch wirkenden Substanzen anzusehen ist, oder ob das Parenchym der Rinde, des Samens etc. diese Glykoside diffus verteilt enthält, ist ebenso wie bei den Apocynen noch nicht näher festgestellt. *Periploca graeca* enthält ein Glykosid, welches LEMANN und BURSCHINSKI³⁾ als Periplocin beschrieben: $C_{30}H_{48}O_{12}$. Seine Eigenschaften studierte LEHMANN⁴⁾ genauer. Es kristallisiert, gibt eine blaue H_2SO_4 -Reaktion: bei der Hydrolyse liefert es Glykose und Periplogenin $C_{24}H_{34}O_5$. Asclepiadin ist nach GRAM⁵⁾ das Glykosid der *Asclepias curassavica* und des *Vincetoxicum officinale*; vielleicht ist das im Milchsaft der erstgenannten Pflanze enthaltene Asclepion $C_{20}H_{34}O_3$ ein Spaltungsprodukt dieses Glykosides. TANRET⁶⁾ gab aus der Wurzel der *Asclepias* ein mit Glycyrrhizin isomeres Glykosid: Vincetoxin an. Die Rinde von *Gonolobus Condurango* Trien. untersuchten VULPIUS, JUKNA und CARRARA⁷⁾; die Glykoside hieraus, von denen vielleicht zwei zu unterscheiden sind, sind noch ungenügend gekannt. Condurangin soll der Zusammensetzung $C_{20}H_{32}O_6$ entsprechen. Von den Blättern einiger *Gymnema*-arten gab HOOPER⁸⁾ die glykosidische *Gymnemasäure* $C_{32}H_{55}O_{12}$ an. Ein Glykosid aus der Wurzel von *Menabea venenata* Baill. beschrieb CAMUS⁹⁾. *Sarcoboloid* ist nach GRESHOFF ein toxisches Glykosid aus der Innenrinde von *Sarcobolus narcoticus* Span. Glykoside für Drogenarten wurden angegeben von GRESHOFF für *D. volubilis* (Wattakaka), von KARSTEN¹⁰⁾ aus den Samen der *Dr. rubicunda* K. Sch.; letzteres hat die Zusammensetzung $C_{19}H_{30}O_{10}$ oder $C_{23}H_{38}O_{12}$. GRESHOFF führt endlich auch in der Liste der Glykoside enthaltenden Asclepiadeen Arten von *Bidaria* (Sektion von *Gymnema*), *Tetragonocarpus* (zu *Marsdenia*) und *Symphysocarpus* (*Heterostemma*) an.

Tubifloren. Zunächst die Glykoside der *Convolvulaceen*. Dieselben sind wohl Inhaltsstoffe der Sekretbehälter und nicht diffus in den Geweben verbreitet. Am längsten gekannt ist das Glykosid der Knollen von *Ipomoea Purga*, von KAYSER¹¹⁾ als Rhodeoretin, von MAYER¹²⁾ als *Convolvulin* bezeichnet. Über die Reaktionen dieses nur amorph bekannten Glykosides sind die Angaben von STEVENSON¹³⁾, über den Nach-

1) HERRARA, Pharm. Journ., 1877, p. 854. — 2) J. BOWREY, Chem. News, Vol. XXXVII, p. 166 (1878). — 3) E. A. LEMANN u. P. W. BURSCHINSKI, Just bot. Jahresber., 1896, Bd. II, p. 473. — 4) E. LEHMANN, Arch. Pharm., Bd. CCXXV, p. 163 (1897). — 5) CHR. GRAM, Arch. exp. Path., Bd. XIX, p. 389 (1885); List, Lieb. Ann., Bd. LXIX, p. 125 (1849); FENEULLE, Journ. pharm. chim. (2), Tome XI, p. 305 (1845). — 6) CH. TANRET, Compt. rend., Tome C, p. 277 (1885). — 7) G. VULPIUS, Arch. Pharm., Bd. CCXXIII, p. 299 (1885); G. JUKNA, Chem. Centr., 1889, Bd. I, p. 643; G. CARRARA, Gazz. chim. ital., Vol. XXII (1), p. 236, (1892). — 8) D. HOOPER, Chem. News, Vol. LIX, p. 159 (1889); Chem. Centr., 1887, p. 800; 1889, Bd. I, p. 632. Vgl. hierzu F. B. POWER u. FR. TUTIN, Pharm. Journ. (4), Bd. XIX, p. 234 (1904). — 9) L. CAMUS, Compt. rend. soc. biol., Tome LV, p. 115 (1903). — 10) W. KARSTEN, Ber. pharm. Ges., Bd. XII, p. 245 (1902). — 11) G. A. KAYSER, Lieb. Ann., Bd. LI, p. 81 (1844); HUME, Schweigg. Journ., Bd. XLIII, p. 481 (1825); BUCHNER u. HERBERGER, Berzelius' Jahresber., Bd. XII, p. 243 (1833). — 12) W. MAYER, Lieb. Ann., Bd. LXXXIII, p. 121 (1852), Bd. XCV, p. 129 (1855). — 13) A. F. STEVENSON, Ber. chem. Ges., Bd. XIII, p. 1998 (1880).

weis jene von DRAGGENDORFF¹⁾ zu vergleichen. Die Formel steht noch nicht fest. KROMER²⁾ nahm $C_{61}H_{108}O_{27}$ an; TAVERNE³⁾ $C_{32}H_{62}O_{16}$, HÖEHNEL⁴⁾ leitet aus einigen Derivaten des Glykosides die Formel $C_{54}H_{96}O_{27}$ für dasselbe ab. Bei der Hydrolyse des Convolvulus entstehen nach VOTOČEK⁵⁾ neben Glukose zwei Methylpentosen: Rhodeose und Iso-rhodeose. Die Rhodeose ist, wie MÜTHER und TOLLENS⁶⁾ in Bestätigung der Ansicht von VOTOČEK fanden, eine als optischer Antipode der Fucose aufzufassende Methylpentose. Das Convolvulinol, der Paarling dieser Zuckerarten, wird von TAVERNE für Oxyptentadecylsäure der Form



erklärt. Das Glykosid von Convolvulus orizabensi s. „Stipites Jalapae“ und des Milchsaftes von Convolvulus Scammonia, zuerst von JOHNSTON⁷⁾ dargestellt, ist das Jalapin. SPIRGATIS⁸⁾ erkannte die Identität der Stoffe aus den Stipites Jalapae und dem Skammonium. Mit diesem Glykosid befaßten sich POLECK, KROMER, MAISCH und andere Forscher⁹⁾. Das Glykosid ist dem Convolvulin offenbar nahestehend. KROMER faßt es als Trimethyl-äthylester der Jalapinsäure: $C_{34}H_{63}(C_5H_9O)_3O_{20}$ auf. Die Jalapinsäure $C_{34}H_{66}O_{20}$ ist als Glykosidojalapinolsäure anzusehen. Jalapinolsäure soll eine Oxyhexadecylsäure $C_{16}H_{32}O_3$ sein:



Bei der Hydrolyse des Jalapins entsteht α -Methyl- β -oxybuttersäure. Bei der trockenen Destillation erhält man Essigsäure, Tiglinsäure und angeblich Palmitinsäure [KLIMENKO und BANTALIN¹⁰⁾. REQUIER¹¹⁾ gibt der Skammonolsäure die Formel $C_{16}H_{30}O_3$. Das Glykosid der Wurzel von Ipomoea Turpethum, Turpethin, hat dieselbe Zusammensetzung wie das Jalapin [KROMER¹²⁾]; die mit Baryt daraus zu erhaltende Turpethinsäure ist der Jalapinsäure isomer, doch zeigt sie optische Differenzen. Ipomoein, das Glykosid der Wurzel von Ip. pandurata: MANZ, KROMER¹³⁾; es gibt, mit $Ba(OH)_2$ gekocht, Methylcrotonsäure und Ipomoeinsäure $C_{34}H_{62}O_{18}$. Letztere liefert hydrolysiert Zucker, Ipomoeol-

1) G. DRAGGENDORFF, Just bot. Jahresber., 1886, Bd. I, p. 192. Über quantitative Verhältnisse: G. WEIGEL, Chem. Centr., 1903, Bd. II, p. 1450. — 2) KROMER, Naturforsch. Ges. Dorpat, Bd. X, p. 300 (1892–94). — 3) H. J. TAVERNE, Rec. trav. chim., Tome XIII, p. 187 (1894). — 4) M. HÖEHNEL, Arch. Pharm., Bd. CCXXXIV, p. 647 (1896). — 5) E. VOTOČEK, Chemik.-Ztg., Repert. 1900, p. 71; Chem. Centr., 1904, Bd. I, p. 581. — 6) A. MÜTHER u. B. TOLLENS, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVII, p. 306 (1904). — 7) JOHNSTON, Phil. Trans., 1840, p. 342. — 8) SPIRGATIS, Lieb. Ann., Bd. CXVI, p. 289. — 9) Th. POLECK u. SAMELSON, Just bot. Jahresber., 1884, Bd. I, p. 132; Chem. Centr., 1892, Bd. II, p. 786; Arch. Pharm., Bd. CCXXXII, p. 315 (1894); N. KROMER, Chem. Centr., 1893, Bd. I, p. 33, 310; 1894, Bd. I, p. 634; Zeitschr. österr. Apothek.-Ver., Bd. XLIX, p. 418 (1895); Arch. Pharm., Bd. CCXXXIX, p. 373 (1901); J. MAISCH, Amer. journ. pharm. (4), Vol. XVIII, p. 321 (1887); STEVENSON, l. c.; KINGZETT u. FARRIES, Pharm. journ. Tr. (3), Vol. VIII, p. 249 (1877); PERRET, Bull. soc. chim., Tome XXVIII, p. 522; SPIRGATIS, Chem. Centr., 1894, Bd. I, p. 1154; Arch. Pharm., Bd. XLIX, p. 418, 482 (1895). — 10) E. KLIMENKO u. J. BANTALIN, Chem. Centr., 1893, Bd. II, p. 489. — 11) P. REQUIER, Journ. pharm. chim. (6), Tome XX, p. 148 (1904). Der Zuckerpaarling ist nach R. VOTOČEK und VON-DRAČEK, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVII, p. 4615 (1904), Rhodeose, vielleicht auch Isorhodeose. — 12) N. KROMER, Chem. Centr., 1892; Zeitschr. österr. Apoth.-Ver., Bd. XLIX, p. 479 (1895); SPIRGATIS, Journ. prakt. Chem., Bd. XCII, p. 97. — 13) C. MANZ, Amer. journ. pharm., Vol. LIII, p. 385 (1881); KROMER, Chem. Centr., 1893, Bd. I, p. 427.

säure und β -Methylecrotonsäure. Tampicin, das durch SPIRGATIS¹⁾ beschriebene Glykosid der Ipom. stimulans, steht dem Convolvulin sehr nahe. Das in den Samen von Pharbitis Nil vorkommende Glykosid ist nach KROMER²⁾ anscheinend mit Convolvulin isomer, jedoch damit nicht identisch. Die Convolvulaceenglykoside sind wahrscheinlich nicht einfache Säureanhydride, sondern glykosidische Laktone. Cuscutin ist ein von BARBEY³⁾ aus Cuscuta Epithymum angegebenes, nicht genauer bekanntes Glykosid.

Boragaceae: GRESHOFF (1898) gab von javanischen Ebretia- und Cordiaarten Glykoside an. Labiatae: Orthosiphonin, ein von ITALLIE⁴⁾ aus den Blättern von Orthosiphon stamineus Bth. gewonnenes kristallisierendes Glykosid. Teucrin, $C_{21}H_{24}O_{11}$, aus dem Kraute von Teucrium fruticans von OGLIALORO⁵⁾ dargestellt, gelb gefärbt, kristallisierend, gibt, mit HNO_3 oxydiert, Anissäure. Das Marubiin, aus Marubium vulgare, ist nach MATUSOW⁶⁾ kein Glykosid. Solanaceae: Dulcamarin, ein N-freies Glykosid aus den Stengeln von Solanum Dulcamara; $C_{22}H_{34}O_{10}$ [GEISSLER⁷⁾]. Hyoscipikrin soll nach HÖHN⁸⁾ ein in Hyoscyamus enthaltenes Glykosid sein.

Scrophulariaceae: Mit den Stoffen aus Gratiola officinalis befaßte sich schon VAUQUELIN⁹⁾. MARCHAND¹⁰⁾ isolierte zuerst das Gratiolin, welches WALZ¹¹⁾ als Glykosid erkannte. Die neueren Untersuchungen von RETZLAFF¹²⁾ haben bestätigt, daß das Gratiolin $C_{43}H_{70}O_{15}$ ein Diglukosid ist, welches bei der Säurehydrolyse zunächst in Zucker und das glykosidische Gratioligenin $C_{37}H_{60}O_{10}$ zerfällt; letzteres liefert im weiteren Verlaufe der Hydrolyse Glukose und Gratiogenin $C_{31}H_{50}O_5$. Die von WALZ außerdem angegebenen Substanzen, Gratiolosin und Gratiolakrin wurden nicht wiedergefunden; hingegen haben IMBERT und PAICHÈRE¹³⁾ neuesten als Gratiolinin eine zweite Substanz aus Gratiola angegeben. Curangin, in allen Teilen von Curanga amara Juss. enthalten: $C_{48}H_{77}O_{20}$, liefert bei der Spaltung Curangenin $C_{30}H_{47}O_7$ und Rhamnose [BOORSMA¹⁴⁾]. Samen und Blätter der meisten Digitalisarten enthalten toxische Glykoside, welche schon das Interesse der älteren Chemiker erregten¹⁵⁾; vor allem ist Dig. purpurea untersucht worden. GOLDENBERG¹⁶⁾ fand die Samen von Dig. ferruginea noch glykosidreicher. Eine charakteristische und empfindliche Reaktion für die Digitalisglykoside gab LAFON¹⁷⁾, ferner KILIANI und MUNKERT¹⁸⁾ an: wird eine

1) SPIRGATIS, Neu. Rep. Pharm., Bd. XIX, p. 452 (1870). — 2) KROMER, Zeitschr. allgem. österr. Apothek.-Ver., Bd. XXXIV, p. 349 (1896); Arch. Pharm., Bd. CCXXXIV, p. 459 (1896). — 3) G. BARBEY, Journ. pharm. chim. (6), Tome II, p. 107 (1895). — 4) VAN ITALLIE, Amer. jour. pharm. (4), Vol. XVIII, p. 80 (1887). — 5) A. OGLIALORO, Ber. chem. Ges., Bd. XII, p. 296 (1879). — 6) H. MATUSOW, Amer. jour. pharm., Vol. LXIX, No. 4 (1897). Frühere Lit. bei HUSEMANN-HILGER, l. c., p. 1252. — 7) E. GEISSLER, Arch. Pharm. (3), Bd. VII, p. 289 (1875). — 8) HÖHN, ibid. (2), Bd. CXLI, p. 215. — 9) VAUQUELIN, Ann. de chim., Tome LXXII, p. 191 (1809). — 10) E. MARCHAND, Journ. chim. médic., 1845, p. 357; Berzelius' Jahresber., Bd. XXVI, p. 725 (1847). — 11) WALZ, Jahrb. Pharm., Bd. XIV, p. 4. — 12) F. RETZLAFF, Arch. Pharm., Bd. CCXL, p. 561 (1902). — 13) IMBERT u. PAICHÈRE, Just bot. Jahresber., 1902, Bd. II, p. 31. — 14) S. E. BOORSMA, Meded. d. s'Lands Plantentuin, Bd. XXXI (1900); Neederl. Tijdschr. Pharm., Bd. XI, p. 303, 366 (1899). — 15) Vgl. LE ROYER, Schweigg. Journ., Bd. XLII, p. 110 (1824); HOMOLLE, Berzelius' Jahresber., Bd. XXVI, p. 720 (1847); NATIVELLE, ibid., p. 724; KOSMANN, ibid., Bd. XXVII, p. 479 (1848); WALZ, ibid., Bd. XXVIII, p. 422. — 16) GOLDENBERG, Just bot. Jahresber., 1894, Bd. II, p. 400. — 17) PH. LAFON, Compt. rend., Tome C, p. 1463 (1885). — 18) H. KILIANI u. MUNKERT, Arch. Pharm., Bd. CCXXXIV, p. 273 (1896).

Digitalisglykoside enthaltende Probe mit gleichen Teilen H_2SO_4 und Alkohol erwärmt und verdünnte FeCl_3 -Lösung hinzugefügt, so entsteht eine grünblaue Färbung. Die GRANDEAUSCHE Reaktion besteht in einer purpurroten Färbung mit Bromwasser und konz. H_2SO_4 , die TRAPPSCHE Probe in der Grünfärbung von Phosphormolybdänsäure beim Erhitzen. Kristallinische Glykosidpräparate aus Digitalis stellte schon NATIVELLE, in neuerer Zeit SCHMIEDEBERG¹⁾, sowie ARNAUD²⁾ dar. SCHMIEDEBERG meinte zwei wasserlösliche (Digitonin und Digitalein) und zwei wasserunlösliche Glykoside (Digitalin und Digitoxin) unterscheiden zu können: hiervon war nur das Digitoxin kristallisiert erhalten worden. Wesentliche Fortschritte erzielte in der chemischen Aufklärung dieser Stoffe KILIANI³⁾. Nach diesem Forscher ist das Glykosidgemisch der Samen von jenem in den Digitalisblättern verschieden. Aus den Samen wurde gewonnen: 1. Digitonin $\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{O}_{13}$, kristallisierbar, in Wasser wenig löslich. Durch Emulsin wird es nicht gespalten. Bei der Säurehydrolyse entstehen: Digitogenin nach EDINGER⁴⁾ 2 ($\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_3$), Traubenzucker und Galaktose. 2. Digitalin $\text{C}_{35}\text{H}_{56}\text{O}_{14}$, gibt bei der Hydrolyse Digitaligenin $\text{C}_{23}\text{H}_{32}\text{O}_3$, Traubenzucker und Digitalose $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_5$. Digitaligenin hängt mit Digitoxigenin zusammen. 3. enthalten Samen und Blätter in geringer Menge das wasserlösliche Digitalein. Aus den Blättern gewann KILIANI ebenfalls das Digitoxin, wahrscheinlich von der Zusammensetzung $\text{C}_{31}\text{H}_{54}\text{O}_{11}$; es liefert bei der Hydrolyse Digitoxigenin $\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{O}_4$ und einen eigentümlichen Zucker; Digitoxose, vielleicht $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_4$. Digitoxin fehlt den Samen nach KILIANI, hingegen ist in denselben Digitoxigenin vorhanden. Mit eisenhaltiger H_2SO_4 gibt das Digitoxin eine braunrote Lösung, Digitoxigenin eine eigenartige rote Färbung mit Fluoreszenz. Bei Anwendung Fe-haltigen Eisessigs mit H_2SO_4 zu gleichen Teilen gibt nur Digitoxin eine blaue Färbung, welche also durch die Digitoxose bedingt ist [KELLER⁵⁾]. Die Digitoxose ist ein aliphatischer Ketonzucker, welcher eine CH_3 -Gruppe enthält. Digitophyllin ist nach KILIANI ein zweites kristallisierbares Glykosid der Digitalisblätter, vielleicht $\text{C}_{32}\text{H}_{52}\text{O}_{10}$. KELLER, sowie CLOËTTA⁶⁾ glauben im Gegensatz zu KILIANI, daß die Samen wie Blätter alle Glykoside enthalten. —

Rhinanthin, ein bei verschiedenen Rhinanthus, Melampyrum, Odontites, Pedicularisarten in den Samen vorkommendes Glykosid [LUDWIG⁷⁾], ist nach PHIPSON⁸⁾ mit dem Glykosid von Antirrhinum majus identisch, vielleicht auch mit einem Stoffe aus Linaria vulgaris. Der Alkoholauszug von Rhinanthus färbt sich mit HCl grün. Die Zusammensetzung $\text{C}_{64}\text{H}_{56}\text{O}_{40}$ ist unsicher. Catalpin, ein von CLAASSEN⁹⁾ angegebener glykosidischer Bitterstoff aus Rinde und Früchten von Catalpa bigno-

1) O. SCHMIEDEBERG, Arch. exp. Path., Bd. XVI, p. 149 (1883). — 2) ARNAUD, Compt. rend., Tome CIX, p. 679, 701 (1889). — 3) KILIANI, Ber. chem. Ges., Bd. XXIII, p. 1555 (1890); Bd. XXIV, p. 331 (1891); Bd. XXXI, p. 2454 (1898); Bd. XXXII, p. 2201 (1899); Bd. XXXIV, p. 3562 (1901); Arch. Pharm., Bd. CCXXX, p. 250 (1892); Bd. CCXXXI, p. 460 (1893); Bd. CCXXXII, p. 334; Bd. CCXXXIII, p. 299, 311, 698 (1895); Bd. CCXXXIV, p. 273, 481 (1896); Bd. CCXXXV, p. 425, 458 (1897); Bd. CCXXXVII, p. 466 (1899); Bd. CCXLIII, p. 5 (1905); H. ZIEGENBEIN, ibid., Bd. CCXL, p. 454 (1902) — 4) A. EDINGER, Ber. chem. Ges., Bd. XXXII, p. 329 (1899). — 5) C. KELLER, Ber. pharm. Ges., 1895, p. 275. Vgl. auch R. H. LAVERMAN, Chem. Centr., 1897, Bd. I, p. 1252. — 6) KELLER, Wertbestimmung von Drogen, Dissert. Zürich, 1897; M. CLOËTTA, Arch. exp. Path., Bd. XLI, p. 421 (1898); Bd. XLV, p. 435 (1901). — 7) LUDWIG, Arch. Pharm., Bd. CXXXVI, p. 64; Bd. CXLII, p. 199 (1868). — 8) T. L. PHIPSON, Chem. News, Vol. LVIII, p. 90 (1888). Auch C. HARTWICH, Arch. Pharm., Bd. CCXVII, p. 289 (1880). — 9) E. CLAASSEN, Ber. chem. Ges., Bd. XXI, Ref. p. 894 (1888).

nioides. PECKOLT¹⁾ isolierte aus den Blättern von *Sparattosperma leucantha* Mart. das kristallisierende Sparattospermin $C_{19}H_{24}O_{10}$. Globularin aus den Blättern von *Globularia vulgaris* und *Alypum*: $C_{15}H_{20}O_4$; HECKEL und SCHLAGDENHAUFFEN²⁾. Das Spaltungsprodukt Globularetin $C_{14}H_{14}O$ soll beim Kochen mit Alkalien Zimtsäure liefern.

Rubiaceenglykoside: Cephalanthin $C_{22}H_{34}O_6$ neben Saponin nach MOHRBERG³⁾ in *Cephalanthus occidentalis*. Chinovin aus der Rinde der *Ladenbergia*- und *Cinchona*-arten schon seit den älteren Zeiten bekannt [1821, PELLETIER und CAVENTOU⁴⁾], ist auch im Rhizom von *Potentilla Tormentilla* und bei *Esenbeckia febrifuga* (Rutaceae) beobachtet. Es gibt zwei isomere Chinovine der Zusammensetzung $C_{30}H_{48}O_8$ oder $C_{38}H_{62}O_{11}$. Bei der Hydrolyse entsteht Chinovose, eine Methylpentose [FISCHER und LIEBERMANN⁵⁾] und Chinovasäure $C_{32}H_{48}O_6$. Letztere kommt neben dem Glykosid auch frei in den erwähnten Pflanzen vor. In der Rinde von *Pinckneya pubens* Mchx. fand NAUDIN⁶⁾ ein der Kaffeegebsäure ähnliches kristallisierendes Glykosid. Als Danain $C_{14}H_{14}O_5$ beschrieben HECKEL und SCHLAGDENHAUFFEN⁷⁾ ein Glykosid aus der Wurzel von *Danais fragrans*. Cainein ist das von PELLETIER und CAVENTOU⁸⁾ entdeckte kristallisierbare Glykosid aus der Rinde der Wurzel von *Chiococca anguifuga* Mart. und *racemosa* Jacq.; in neuerer Zeit wurde es anscheinend selten untersucht. Zusammensetzung soll sein $C_{40}H_{64}O_{18}$. Aus den Beeren von *Lonicera Xylosteum* gab HÜBSCHMANN⁹⁾ das kristallisierende Xylostein an. Als glykosidhaltige Rubiaceen führt GRESHOFF endlich noch an: *Exostema longiflora* R. u. Sch. *Stylocoryne*, *Coelospermum*- und *Eriostoma*-arten.

Cucurbitaceen: Colocynthin aus den Früchten von *Citrullus Colocynthis*, schon durch VAUQUELIN, HERRBERGER und WALZ¹⁰⁾ untersucht, wurde aber von DYMOCK und WARDEN¹¹⁾ auch aus Lauffrüchten erhalten. Während HENKE¹²⁾ die Glykosidnatur dieser Substanz bezweifelt hatte, handelt es sich nach SPEIDEL¹³⁾ wirklich um ein ausgesprochenes Glykosid der Formel $C_{98}H_{140}O_{43}$, dessen Spaltungsprodukt das Colocynthein $C_{37}H_{50}O_{15}$ sein soll. BRAEMER¹⁴⁾ untersuchte mit Hilfe verschiedener Reduktionsproben und Farbenreaktionen die Lokalisation des Colocynthins; es soll in den nicht mehr funktionierenden Siebröhren vorkommen. Bryonin, das Glykosid aus der Wurzel von *Bryonia alba*,

1) PECKOLT, Zeitschr. österr. Apothek.-Ver., Bd. XVI, p. 361 (1878). — 2) HECKEL u. SCHLAGDENHAUFFEN, Ann. chim. phys. (5), Tome XXVIII, p. 67 (1883); Ber. chem. Ges., Bd. XVI, p. 573 (1883). — 3) C. MOHRBERG, Chem. Centr., 1892, Bd. II, p. 363. — 4) PELLETIER u. CAVENTOU, Journ. Pharm. (2), Bd. VII, p. 112 (1821); WÖHLER u. SCHNEIDERMAN, Journ. prakt. Chem., Bd. XXVIII, p. 327 (1843); G. SCHNEIDERMAN, Lieb. Ann., Bd. XLV, p. 277 (1843); ROCHLEDER, Journ. prakt. Chem., Bd. CII, p. 16. Neuere Lit.: C. LIEBERMANN u. F. GIESEL, Ber. chem. Ges., Bd. XVI, p. 926 (1883); Bd. XVII, p. 868 (1884); A. C. OUBÉMAN, Rec. trav. chim., Tome II, p. 160 (1883). — 5) E. FISCHER u. LIEBERMANN, Ber. chem. Ges., Bd. XXVI, p. 2415 (1893). — 6) E. H. NAUDIN, Amer. Journ. Pharm., Vol. LVII, p. 161 (1885). — 7) E. HECKEL u. SCHLAGDENHAUFFEN, Compt. rend., Tome CI, p. 955 (1885). — 8) FRANÇOIS, PELLETIER u. CAVENTOU, Ann. chim. phys. (2), Tome XLIV, p. 291 (1830); LIEBIG, Pogg. Ann., Bd. XXI, p. 33; ROCHLEDER u. HLASIWETZ, Journ. prakt. Chem., Bd. LI, p. 415. — 9) HÜBSCHMANN (1845), zit. in HUSEMANN-HILGER, l. c., p. 1503. — 10) VAUQUELIN, Neues Jahrb. Pharm., Bd. X, p. 22 (1818); WALZ, ibid., Bd. IX, p. 16; Bd. XVI, p. 10; HERBERGER, Repertor. Pharm., Bd. XXXV, p. 368 (1830). — 11) DYMOCK u. WARDEN, Pharm. Journ. Tr., 1890, p. 997. — 12) G. HENKE, Arch. Pharm., Bd. XXI, p. 200 (1883); Ber. chem. Ges., Bd. XVI, p. 1385 (1883). — 13) R. SPEIDEL, Bol. Centr., Bd. LX, p. 380 (1894). — 14) L. BRAEMER, Compt. rend., Tome CXVII, p. 753 (1893).

gleichfalls von WALZ 1858 entdeckt, wurde in neuerer Zeit von MANKOWSKY, SILBER und MASSON¹⁾ untersucht; die Formel soll $C_{62}H_{93}O_{31}$ sein. MANKOWSKY unterschied zwei Bryoniaglykoside, Bryonin und Bryonidin. Elateringlykosid, das Glykosid aus dem Fruchtsafte von *Ecbalium Elaterium* wurde erst in neuerer Zeit durch BERG²⁾ dargestellt, während sein Spaltungsprodukt, das Elaterin, schon durch eine Reihe älterer Arbeiten³⁾ bekannt gemacht worden war. Elaterin ist $C_{20}H_{28}O_5$, kristallisierbar, gibt eine Rotfärbung mit Phenol und H_2SO_4 [LINDO⁴⁾]. Ein auf Elateringlykosid wirksames Enzym konstatierte BERG in der Spritzgurke; er nannte es Elaterase, ohne die Selbständigkeit dieses Enzyms näher zu begründen. Prophetin, das Glykosid von *Ecballium officinale* und *Cucumis prophetarum* [WALZ⁵⁾]. Auch die Wurzel von *Megarrhiza californica* enthält ein Glykosid [TRIMBLE, SAYRE⁶⁾].

Scaevola Koenigii Vahl enthält nach HARTMANN⁷⁾ zwei Glykoside. Compositae: Absinthiin, der glykosidische Bitterstoff von *Artemisia Absinthium*, nach BOURCET⁸⁾ kristallisiert zu erhalten, von der Zusammensetzung $C_{15}H_{20}O_4$. Sein Spaltungsprodukt $C_{21}H_{26}O_6$ liefert bei der Einwirkung von Alkalien Phloroglucin. Ferner wird ein glykosidischer Stoff von *Pyrethrum cinerariifolium* angegeben [DAL SIE⁹⁾]. Persicin ist ein aus *Pyrethrum roseum*, und *carneum* (persisches Insektenpulver) dargestelltes Glykosid [TEXTOR, ROTHER¹⁰⁾]. *Parthenium Hysterophorus* enthält nach VIN ARNY¹¹⁾ ein Glykosid. Vernonia nach HECKEL und SCHLAGDENHAUFFEN¹²⁾ ein Glykosid aus der Wurzel von *Vernonia nigritiana* O. u. H. von der Zusammensetzung $C_{10}H_{24}O_7$. *Xanthostrumarin* aus den Samen von *Xanthium strumarium* soll nach ZANDER¹³⁾ ein dem Datiscin ähnliches Glykosid sein. *Eupatorin*, Glykosid aus *Eupatorium perfoliatum*: LATIN, SHAMEL¹⁴⁾; bezüglich des aus *Eupatorium purpureum* durch TRIMBLE¹⁵⁾ dargestellten Euparin, kristallinisch, $C_{12}H_{11}O_3$, ist die Glykosidnatur fraglich. *Cichoriumglykosid* von NIETZKI¹⁶⁾ aus den Blüten des *Cichorium Intybus* angegeben: $C_{32}H_{34}O_{10}$, kristallisiert. Der Spaltungsstoff $C_{20}H_{14}O_9$ soll auch in den Blüten von *Centaurea Cyanus* vorkommen. Kraut und Wurzel des *Cichorium* enthalten kein Glykosid. Über den Bitterstoff der Cichorienwurzel sind die Angaben von MAYER¹⁷⁾ einzusehen. Zweifelhaft als Glykoside sind die Atractylsäure aus der Wurzel von *Atractylis gummifera* [LEFRANC¹⁸⁾], das aus

1) A. MANKOWSKY, Dissert. Dorpat, 1889; A. SILBER, Dissert. Erlangen, 1894; MASSON, Chem. Centr., 1893, Bd. I, p. 845. — 2) A. BERG, Bull. soc. chim. (3), Tome XVII, p. 85 (1896). — 3) MORRIES, Repert. Pharm., Bd. XXXIX, p. 134; PARIS, Schweigg. Journ., Bd. XXXII, p. 339 (1821); HENNEL, Berzelius' Jahresber., Bd. XII, p. 270 (1833); ZWENGER, Lieb. Ann., Bd. XLIII, p. 359 (1842). — 4) D. LINDO, Zeitschr. analyt. Chem., 1878, p. 500. — 5) WALZ, Neues Jahrb. Pharm., Bd. II, p. 21, 178. — 6) H. TRIMBLE, Amer. journ. pharm., Vol. LX, p. 79; SAYRE, ibid., 1895, p. 465; HUSEMANN-HILGER, l. c., p. 1353. — 7) J. H. HARTMANN, Just bot. Jahresber., 1895, Bd. II, p. 371. — 8) P. BOURCET, Bull. soc. chim. (3), Tome XIX, p. 537 (1898); O. SENGER, Arch. Pharm., Bd. CCXXX, p. 94 (1891). — 9) G. DAL SIE, Bull. soc. chim. (2), Tome XXXI, p. 542 (1879); Just bot. Jahresber., 1880, Bd. I, p. 404. — 10) TEXTOR, Amer. journ. pharm., Vol. LIII, p. 491 (1881). — 11) VIN ARNY, Amer. journ. pharm., 1890, p. 121. — 12) HECKEL u. SCHLAGDENHAUFFEN, Compt. rend., Tome CVI, p. 1446 (1888). — 13) A. ZANDER, Ber. chem. Ges., Bd. XIV, p. 2587 (1881). — 14) G. LATIN, Pharm. journ. Tr. (3), Vol. XI, p. 192; Just bot. Jahresber., 1880, Bd. I, p. 398; C. H. SHAMEL, Amer. chem. Journ., Vol. XIV, p. 224; Chem. Centr., 1892, Bd. II, p. 50. — 15) H. TRIMBLE, Amer. journ. pharm., Vol. LXII, p. 71 (1890); CH. MANGER, ibid., 1894. — 16) R. NIETZKI, Arch. Pharm., Bd. CCVIII, p. 327 (1876). — 17) A. MAYER, Journ. f. Landwirtsch., 1883, p. 253. — 18) LEFRANC, Compt. rend., Tome LXXVI, p. 438.

verschiedenen Achilleaarten angegebene Achillein¹⁾, sowie das Eurybin aus *Eurybia moschata* [MERCK²⁾].

§ 3.

Andere wenig bekannte Stoffwechselprodukte.

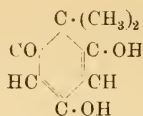
Auch diese Verbindungen seien noch kurz in botanisch-systematischer Folge namhaft gemacht.

Moose und Farne. *Leptotrichumsäure*, eine von AMANN³⁾ angegebene kristallisierende Säure aus *Leptotrichum glaucescens*, löslich in Äther und Chloroform: 13 Proz. Ausbeute aus den Blättern. Ceropten nennt BLASDALE⁴⁾ die auf der Unterseite der Wedel von *Gyrnogramme triangularis* und anderer Farne von Drüsenhaaren produzierte gelbe Substanz $C_{18}H_{18}O_4$ von saurem Charakter. Farnsäuren, Stoffe, welche von den Drüsen im Inneren der Rhizome verschiedener Farne produziert werden. Durch LUCK⁵⁾ wurde zuerst die Filixsäure oder Filicin rein dargestellt aus *Polystichum Filix mas*; dieselbe Substanz findet sich aber auch in *Aspidium marginale* und *rigidum* [KENNEDY, BOWMAN⁶⁾]. Filixsäure: $C_{85}H_{88}O_{12}$ wurde chemisch von GRABOWSKY, DACCOMO, SCHIFF⁷⁾ untersucht, doch hat sich besonders BOEHM⁸⁾ um die Aufklärung der Filixstoffe große Verdienste erworben. BOEHM fand im Wurmfarneextrakt außer Filicin noch folgende Stoffe:

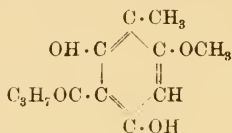
1. Aspidin $C_{23}H_{32}O_7$, mit 1 OCH_3 -Gruppe, $F = 124,5^\circ$;
2. Albaspidin $C_{25}H_{32}O_8$, kein Methoxyl;
3. Flavaspidinsäure $C_{24}H_{28}O_8$, gelb gefärbt, $F 157-159^\circ$;
4. Aspidinol $C_{12}H_{26}O_4$, 1 Methoxyl, schwarzgrüne Eisenreaktion, $F = 143^\circ$;
5. Phloraspin $C_{23}H_{28}O_8$, gelbe Kristalle von $F 211^\circ$; nicht inmer in den Extrakten vorhanden.

HAUSMANN⁹⁾ stellte fest, daß das Vorkommen von Aspidin im käuflichen Extrakt auf Beimengungen von *Aspid. spinulosum* zu beziehen ist; Filicin kommt auch in *Athyrium Filix femina* vor. Flavaspidinsäure scheint in allen drei Farnen vorzukommen. Beim Erhitzen mit NaOH und Zinkstaub gibt Filicin Phenol, Phloroglucin und die auch aus Aspidin und Flavaspidinsäure darzustellende Filicinsäure $C_8H_{10}O_3$, ferner Filicinsäurebutanon $C_{12}H_{16}O_4$, welches in Filicinsäure und n-Buttersäure gespalten werden kann. Filicinsäure hat folgende Konstitution (wobei 3 und 6 auch vertauscht sein können):

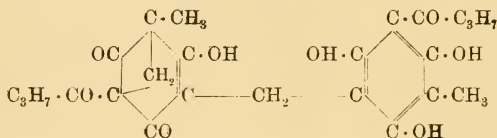
1) B. ZANON, Lieb. Ann., Bd. LVIII, p. 21 (1846); v. PLANTA, ibid. Bd. CLV, p. 145 (1870). — 2) MERCK, Bericht 1893. — 3) J. AMANN, Chem. Centr., 1889, Bd. II, p. 416. — 4) W. C. BLASDALE, Amer. chem. soc., Vol. XXV, p. 1141 (1903); Chem. Centr., 1904, Bd. I, p. 39. — 5) E. LUCK, Lieb. Ann., Bd. LIV, p. 119. — 6) PATTERSON, Just bot. Jahresber., 1876, Bd. II, p. 762; KENNEDY, ibid., 1880, Bd. I, p. 388; BOWMAN, Amer. jour. pharm., Vol. LIII, p. 339 (1881). — 7) GRABOWSKY, Lieb. Ann., Bd. CXLIII, p. 279; DACCOMO, Ber. chem. Ges., Bd. XXI, p. 2962 (1883); Chem. Centr., 1894, Bd. II, p. 273, 319; 1897, Bd. I, p. 39; H. SCHIFF, Lieb. Ann., Bd. CCLIII, p. 336 (1889). — 8) E. BOEHM, Arch. exper. Path., Bd. XXXVIII, p. 35 (1896); Lieb. Ann., Bd. CCCII, p. 171 (1898); Bd. CCCVII, p. 249 (1899); Bd. CCCXVIII, p. 230 (1901); ibid., p. 253; Bd. CCCXXIX, p. 269 (1904); ibid., p. 310, 321, 338. — 9) A. HAUSMANN, Arch. Pharm., Bd. CCXXXVII, p. 544 (1899).



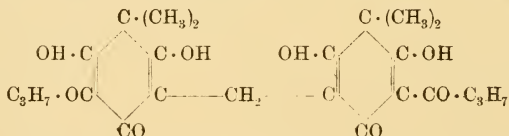
Aspidinol gibt bei der Reduktion Methylphloroglucinmonomethylester und *n*-Buttersäure. Es hat folgende Konstitution:



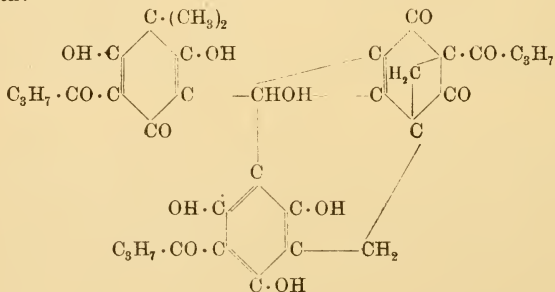
Flavaspidinsäure ist nach BOEHM:



Da sich Albaspidin durch Einwirkung von Formaldehyd auf Filicinsäurebutanon darstellen läßt, also ein Methylen-bis-Filicinsäurebutanon ist, so entspricht es folgender Formel:



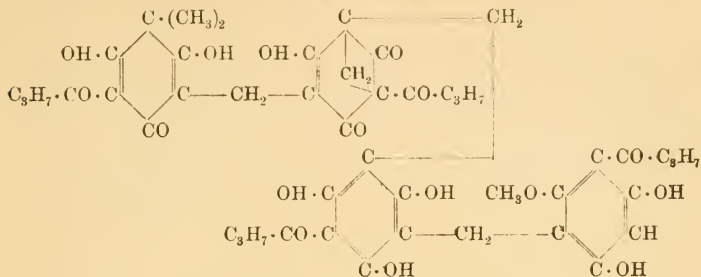
wobei die Stellung der CO- und C·OH-Gruppen nicht sicher ist. Die Filixsäure endlich gibt mit Alkohol gekocht Albaspidin und muß den Komplex des Phloroglucinbutanon enthalten; ihre Konstitution ist wahrscheinlich:



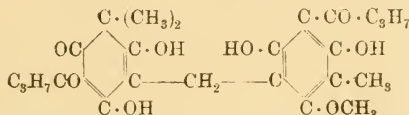
Als Filmaron hat in jüngster Zeit KRAFT¹⁾ eine amorphe Substanz

1) F. KRAFT, Chem. Centr., 1902, Bd. II, p. 533; 1903, Bd. I, p. 1090; 1896, Bd. II, p. 400; Arch. Pharm., Bd. CCXLII, p. 489 (1904).

aus Filixrhizom isoliert, welche er für die Ursache der anthelmintischen Wirkung hält. Filmaron $C_{47}H_{56}H_{16}$ enthält 4 Phloroglucinbutanongruppen in diphenylmethanartiger Bindung:



Aus *Polystichum spinulosum* gewann POULSSON¹⁾ die in gelben Nadeln kristallisierende Polystichumsäure oder Polystichin, nach HAUSMANN aber mit Aspidin identisch, sodann Polystichalbin $C_{22}H_{26}O_9$, Polystichimin $C_{18}H_{22}O_8$, das Polystichocitrin $C_{15}H_{22}O_9$ und Polystichoflavin $C_{24}H_{30}O_{11}$. Die Konstitution von Aspidin oder Polystichin ist nach BOEHM:



Das Rhizom von *Aspidium athamanticum* enthält die der Filixsäure nahestehende, doch differente Pannasäure nach KÜRSTEN²⁾ oder Pannol nach HEFFTER³⁾. Der von KAMP⁴⁾ angegebene Bitterstoff aus *Lycopodium chamaecyparissus* ist seither nicht untersucht.

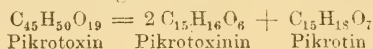
Coniferen: Podocarpinsäure aus dem Holze von *Podocarpus cupressina* soll nach OUDEMANS⁵⁾ sein: $C_6H_2 \cdot OH \cdot COOH \cdot CH_3 \cdot C_9H_{15}$. Das von BRAND⁶⁾ in den Kondensaten beim Röstprozesse des Malzes entdeckte Maltol $C_6H_4O_3$, dessen chemische Eigenschaften durch KILIANI und BAZLEN⁷⁾ näher untersucht wurden, entdeckte FEUERSTEIN⁸⁾ nativ vorkommend in den Nadeln von *Abies pectinata*, und nach PERATONER und TAMBURELLO⁹⁾ ist die von STENHOUSE aus der *Larix*rinde beschriebene Larixinsäure ebenfalls nichts anderes als Maltol.

Streblid, ein N-freier nicht glykosidischer Bitterstoff aus der Moracee *Streblus asper* [VISSER¹⁰⁾]. Phytolaccastoffe: Phytolaccin aus den Samen der *Ph. decandra*, kristallinisch [CLAASSEN¹¹⁾]. Phytolaccasäure von TERREIL¹²⁾ aus *Ph. Kaempferi* und *decandra* gewonnen, vielleicht

1) C. POULSSON, Arch. exp. Path., Bd. XXXV, p. 97 (1894); Bd. XLI, p. 246 (1898). — 2) R. KÜRSTEN, Arch. Pharm., Bd. CCXXIX, p. 258 (1891). — 3) A. HEFFTER, Arch. exp. Path., Bd. XXXVIII, p. 458 (1896); R. BOEHM u. A. DOELKEN, ibid., Bd. XXXV, p. 1 (1895). — 4) M. KAMP, Lieb. Ann., Bd. C, p. 298 (1856). — 5) A. C. OUDEMANS jun., Ber. chem. Ges., Bd. VI, p. 1122 (1873). — 6) J. BRAND, Ber. chem. Ges., Bd. XXVII, p. 806 (1894). — 7) H. KILIANI u. M. BAZLEN, Ber. chem. Ges., Bd. XXVII, p. 3115 (1894). — 8) W. FEUERSTEIN, Ber. chem. Ges., Bd. XXXIV, p. 1804 (1901). — 9) A. PERATONER u. A. TAMBURELLO, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVI, p. 3407 (1903). — 10) H. C. VISSER, Chem. Centr., 1896, Bd. II, p. 437. — 11) E. CLAASSEN, Just bot. Jahresber., 1879, Bd. I, p. 365. — 12) A. TERREIL, Compt. rend., Tome XCI, p. 856 (1880).

identisch mit der durch BALLAND¹⁾ angegebenen Substanz; in der Wurzel von *Ph. acinosa* fand NAGAI²⁾ eine toxische Substanz, das Phytolaccotoxin; nach KASHIMURA³⁾ $C_{21}H_{38}O_8$, dem Pikrotoxin und Cicutoxin nahestehend.

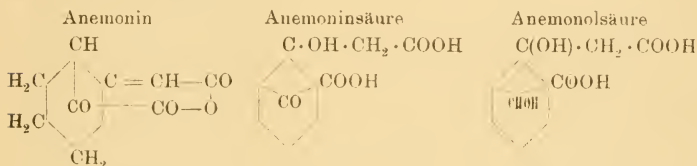
In der Rinde von *Drimys granatensis*: *Drimyn* $C_{13}H_{14}O_4$ und *Drimyssäure*: [O. HESSE⁴⁾]. In der Wurzel von *Jatropha* Colombo findet sich als Salz des Berberins [BÖDEKER, HILGER⁵⁾] die aromatische Colombosäure $C_{20}H_{21}O_4 \cdot COOH$ und noch reichlicher als diese ihr Lakton, das Colombin $C_{21}H_{24}O_7$, welches schon WITTSTOCK⁶⁾ entdeckte, diffus im Parenchym verteilt. Die Formeln beider Substanzen stehen, wie BÖDEKER hervorhob, in Beziehung zum Berberin $C_{20}H_{11}NO_4$. Wenig erforscht ist der toxische, schon von BOULLAY⁷⁾ und anderen älteren Chemikern studierte Bestandteil der Früchte von *Anamirta Cocculus*, das Pikrotoxin, mit dem sich in neuerer Zeit PATERNO und OGLIALORO, BARTH und KRETSCHY, E. SCHMIDT⁸⁾ u. a. befaßt haben. Die Substanz zerfällt schon beim Kochen mit Benzol oder Chloroform in zwei Stoffe: Pikrotin und Pikrotoxinin, weswegen manche Autoren an der Einheitlichkeit des Pikrotoxins gezweifelt haben. R. J. MEYER⁹⁾ drückt den Vorgang durch die Gleichung:



aus. Nach der Molekulargröße ist Pikrotoxin in Eisessiglösung angesehentlich in diese Bestandteile dissoziiert. Um eine einfache Mischung zweier Bestandteile handelt es sich nicht, weil man immer nur 34 Proz. Pikrotin aus Pikrotoxin erhält. Nach MEYER ist Pikrotoxin auch künstlich darstellbar, wenn man 2 Äqu. Pikrotoxinin mit 1 Äqu. Pikrotin zusammenkristallisieren läßt. Pikrotoxinlösungen schmecken stark bitter, haben schwach sauren Charakter. Nach Abdampfen mit HNO_3 hinterläßt Pikrotoxin einen rotgelben Rückstand, welcher bei KOH-Zusatz und Erwärmen blutrot, mit Chromsäuregemisch violettgrün gefärbt wird (OGLIALORO). Mit Benzaldehyd und konz. H_2SO_4 gibt Pikrotoxin eine rote Färbung [MELZER¹⁰⁾]. GRESHOFF¹¹⁾ führt als Bitterstoff von Menispermaceen noch solche von *Pericampylus incanus* Miers und *Tinospora cordifolia* Miers an. Citriosmin, Bitterstoff der Blätter von *Citrosma cujabana* und *apiosyce* (Monimiaceae): PECKOLT¹²⁾. Anemonin, ein toxischer, kristalli-

1) BALLAND, Journ. pharm. chim. (5), Tome IV, p. 232 (1881). — 2) N. NAGAI, Ber. chem. Ges., Bd. XXIV, Ref. p. 698 (1891). — 3) KASHIMURA, Pharm. Journ. Tr., 1891, p. 1096, 1170. — 4) O. HESSE, Lieb. Ann., Bd. CCLXXXVI, p. 369 (1895). — 5) BÖDEKER, Lieb. Ann., Bd. LXIX, p. 47; A. HILGER, Zeitschr. allg. österr. Apothek.-Ver., Bd. I, No. 1 (1896); C. DUQUESNEL, Rep. Pharm., 1886, p. 113. — 6) WITTSTOCK, Pogg. Ann., Bd. XIX, p. 298 (1830). — 7) BOULLAY, Ann. chim., Tome LXXX, p. 209 (1813); Gilb. Ann., Bd. LXIII, p. 315 (1819); CASASECA, Ann. chim. phys. (2), Tome XXX, p. 307 (1825); PELLETIER u. COUVERBE, ibid., Tome LIV, p. 178 (1833). — 8) PATERNO u. OGLIALORO, Ber. chem. Ges., Bd. X, p. 83 (1877); Gazz. chim. ital., Vol. IX, p. 57 (1879), p. 113; Chem. News, Vol. XXXIX, p. 264 (1879); Ber. chem. Ges., Bd. XIV, p. 539 (1881); L. BARTH u. KRETSCHY, Sitz.-Ber. Wien. Akad., Bd. LXXXI (II), p. 7 (1880); Bd. LXXXIX (II), p. 339 (1884); CHLOPINSKY, Dissert. Dorpat, 1883; R. PALM, Zeitschr. analyt. Chem., Bd. XXVI, p. 556 (1885); E. SCHMIDT, Lieb. Ann., Bd. CCXXII, p. 313 (1883), p. 353; Arch. Pharm., Bd. XXII, p. 169 (1884); Ber. chem. Ges., Bd. XIV, p. 817 (1881). — 9) R. J. MEYER, Ber. pharm. Ges., Bd. VII, p. 16 (1897); MEYER u. P. BRUGER, Ber. chem. Ges., Bd. XXXI, p. 2958 (1898). — 10) MELZER, Zeitschr. analyt. Chem., Bd. XXXVII, p. 351. Vgl. auch H. KREIS, Chemik.-Ztg., Bd. XXIII, p. 21 (1899), welcher auf das ähnliche Verhalten von Phytosterinen aufmerksam macht. — 11) GRESHOFF, Ber. pharm. Ges. Bd. IX, p. 214 (1899). — 12) TH. PECKOLT, Ber. pharm. Ges., Bd. VI, p. 93 (1896).

sierbarer, nicht glykosidischer Stoff, nachgewiesen im Kraute verschiedener Anemonearten, in Pulsatilla [HANRIOT¹⁾], nach BECKURTS²⁾ vielleicht die Ursache der toxischen Wirkung einer Reihe von Ranunculusarten. Anemonin $C_{10}H_8O_4$ [nach SCHOOR³⁾ $C_{15}H_{12}O_6$] ist anzusehen als Aldehyd oder Keton und hat die Eigenschaften eines Säureanhydrids. Mit PbO gekocht, liefert es die auch nativ in Anemone und Ranunculusarten gefundene Anemonsäure, eine zweibasische Aldehydsäure $C_{10}H_{10}O_5$. Mit Säuren erwärmt, liefert Anemonin die gleichfalls nativ vorgefundene Anemoninsäure $C_{10}H_{12}O_6$ oder $C_7H_8 \cdot C(OH)_2 \cdot (COOH)_2$ [BECKURTS, H. MEYER⁴⁾]. Durch Reduktion entsteht aus Anemonin die der Cantharidinsäure ähnliche Anemonolsäure. Auf Grund seiner Versuche stellte MEYER folgende Formeln auf:



Aus der Wurzel von *Raphanus niger* gewann MOREIGNE⁵⁾ einen kristallisierbaren laktonartigen Stoff: Raphanol oder Raphanolid $C_{29}H_{58}O_4$, welchen er für nativ vorkommend hält und auch in *Brassica*, *Cheiranthus*, *Nasturtium* und *Cochlearia officinalis* nachwies.

Leguminosenstoffe: Anagrysäure im Samen von *Anagryis foetida*: REALE⁶⁾. Aus dem Holze von *Baphia nitida* gewann ANDERSON⁷⁾ das kristallisierbare Baphiin $2 \cdot C_{12}H_{10}O_4$, welche die als Begleitstoff gleichfalls nativ vorkommende Baphiasäure bei Verseifung mit alkoholischem Kali liefert. Bonducbitterstoff $C_{14}H_{15}O_5$, in den Samen von *Caesalpinia Bonduc* und *Bonducella* (Roxb.): BOUCHARD und LAFONT⁸⁾. Was es für eine Bewandnis mit den von SOLLA⁹⁾ beobachteten Inhaltskörpern im Fruchtgewebe von *Ceratonia* hat, welche sich mit KOH violett färben, ist nicht bekannt.

In den als Anthelminticum angewendeten Blüten der Rosacee *Hagenia abyssinica* (Flores Koso) wurde früher [WITTSTEIN, FLÜCKIGER und BURI¹⁰⁾] Kosin als wirksamer Bestandteil angenommen. Es sind jedoch, wie DACCOMO und MALAGNINI¹¹⁾ und LOBECK¹²⁾ nachwiesen, mehrere Stoffe zugegen, 1. α - und β -Kosin. α -Kosin ist nach LOBECK $C_{23}H_{30}O_7$ oder $C_{22}H_{26}O_7$; β -Kosin $C_{23}H_{30}O_7$, gelbfärbend, physiologisch unwirksam; α -Kosin läßt, wie die Filixstoffe, Buttersäure und Methylphloroglucinmonomethylester abspalten; 2. Anhydriprotokosin $C_{38}H_{54}O_{17}$; 3. Kosidin

1) HANRIOT, Compt. rend., Tome CIV, p. 1284 (1887). — 2) H. BECKURTS, Arch. Pharm., Bd. CCXXX, p. 182 (1892); Chem. Centr., 1885, p. 776. — 3) W. K. SCHOOR, Chem. Centr., 1893, Bd. II, p. 60. — 4) H. MEYER, Monatshefte Chem., Bd. XVII, p. 283 (1896); Bd. XX, p. 634 (1899). — 5) H. MOREIGNE, Bull. soc. chim. (3), Tome XV, p. 797 (1896). — 6) N. REALE, Ber. chem. Ges., Bd. XXI, Ref. p. 137 (1888). — 7) TH. ANDERSON, Journ. chem. soc., 1876, Vol. II, p. 582. — 8) BOUCHARD u. LAFONT, Journ. pharm. chim., Tome XIV, p. 115 (1886). — 9) R. F. SOLLA, Bot. Centr., Bd. LVI, p. 293 (1893). — 10) WITTSTEIN, Rep. Pharm., Bd. LXXI, p. 25; FLÜCKIGER u. BURI, Arch. Pharm., Bd. CCV, p. 193 (1874); M. LEICHENRING, ibid., Bd. CCXXXII, p. 50; HANDMANN, Dissert. Leipzig, 1895. — 11) DACCOMO u. MALAGNINI, Chem. Centr., 1897, Bd. II, p. 1076. — 12) A. LOBECK, Arch. Pharm., Bd. CCXXXVIII, p. 672 (1902).

$C_{31}H_{46}O_{11}$; 4. Kosotoxin $C_{26}H_{34}O_{10}$. Alle diese Stoffe dürften mit der Filixsäuregruppe verwandt sein.

Bergenin, kristallisierbar, $C_{16}H_{22}O_{12}$, aus *Saxifraga sibirica* und anderen Saxifragen [GARREAU und MACHELART¹⁾]. TAMBA²⁾ fand in den Blättern der *Hydrangea Thunbergii* eine kristallisierbare Substanz $C_{10}H_9O_3$.

Harmalarot, ein Farbstoff aus den Samen von *Peganum Harmala* [FRITZSCHE³⁾], ist hinsichtlich seiner Stellung zu den Harmalbasen noch nicht geklärt. Xanthoxylin $C_{20}H_{24}O_8$, im Destillate der Früchte von *Xanthoxyl. piperitum* DC.: STENHOUSE⁴⁾; aus der Rinde von *X. fraxineum*: LLOYD⁵⁾; aus *X. carolinense*: EBERHARDT⁶⁾, wo die Formel $C_{20}H_{19}O_6$ oder $C_{30}H_{28}O_9$ vertreten wird. Xanthoxyloin, von WITTE⁷⁾ aus der Rinde von *X. fraxineum* W. angegeben, $C_{14}H_{14}O_4$, kristallinisch, farblos, ätherlöslich.

Limettin $C_{16}H_{14}O_6$, nach TILDEN und BECK⁸⁾ der Bitterstoff aus den Früchten von *Citrus Limetta*. Limonin, aus den Samen der Apfelsinen und Zitronen [BERNAYS⁹⁾], kristallisierbar, $C_{22}H_{26}O_7$ [K. SCHMIDT, PETERS und FRERICHS¹⁰⁾]. Quassiin, der Bitterstoff aus Holz und Rinde einer Reihe von Simarubaceen: *Quassia amara*, *Simaruba amara*, ferner *Picraena ailanthoides* [SHIMOYAMA und HIRANO¹¹⁾], *Quassia africana* Baill. [CLAUDEL¹²⁾]; auch in der Rinde von *Ailanthus excelsa* nach HOOPER¹³⁾. Der Stoff aus *Picraena excelsa* wird von MASSUTE¹⁴⁾ als Picrasmin unterschieden. Diesem Autor zufolge ist Quassiin $C_{32}H_{40}O_{10}$, Picrasmin $C_{29}H_{34}O_{10}$. Doch wird die Quassiinformel verschieden angegeben, und auch bezüglich der Kristallisierbarkeit lauten nicht alle Angaben gleich¹⁵⁾. Quassiin gibt nach OLIVERI¹⁶⁾ eine Phenylhydrazinverbindung. Kristallisierende Säuren, deren chemische Erforschung noch aussteht, wiesen GRESHOFF und BOORSMA in vielen Meliaceen nach: Sandoricumsäure, aus der Rinde von *S. indicum* Cav. und nervosum Bl., die nahestehende Disoxylousäure aus *D. acutangulum* Miqu., die Chisochetonsäure oder Lansiumsäure aus *Ch. divergens* Bl. und Lansium domesticum, die Heyneasäure, aus *H. sumatrana* Miqu. und andere. Mkomavin nannte THOMS¹⁷⁾ den Bitterstoff aus den Früchten einer afrikanischen Carapaart. Quassol, nach MERCK¹⁸⁾ ein Begleiter des Quassiins in der Quassiarinde, wahrscheinlich $C_{40}H_{70}O + H_2O$.

-
- 1) GARREAU u. MACHELART, Compt. rend., Tome XCI, p. 942 (1880). — 2) K. TAMBA, Arch. Pharm., Bd. CCXXIII, p. 823 (1885). — 3) J. FRITZSCHE, Journ. prakt. Chem., Bd. XLIII, p. 155 (1848); Fr. GöBEL, Lieb. Ann., Bd. XXXVIII, p. 363 (1841); DOLLFUS u. SCHLUMBERGER, Journ. prakt. Chem., Bd. XXX, p. 41 (1843). — 4) STENHOUSE, Lieb. Ann., Bd. LXXXIX, p. 251; Bd. CIV, p. 326. — 5) J. U. LLOYD, Amer. Journ. pharm., 1890, p. 230. — 6) E. G. EBERHARDT, ibid., p. 5 u. 230. — 7) O. WITTE, Arch. Pharm., Bd. CCXII, p. 283 (1878). — 8) W. TILDEN u. CH. BECK, Journ. chem. soc., 1890. Vol. I, p. 323. — 9) BERNAYS, Rep. Pharm., Bd. LXXI, p. 306. — 10) K. SCHMIDT, Lieb. Ann., Bd. LI, p. 338; PATERNÒ u. OGIALORO, Ber. chem. Ges., Bd. XII, p. 685 (1879); W. PETERS u. G. FRERICHS, Arch. Pharm., Bd. CCXL, p. 659 (1902). — 11) Y. SHIMOYAMA u. HIRANO, Pharm. Journ. Tr., 1891, p. 1096, 1170. — 12) L. CLAUDEL, Just bot. Jahresber., 1895, Bd. II, p. 370. — 13) D. HOOPER. Pharm. Journ. Tr., 1895–96, p. 345. — 14) F. MASSUTE, Arch. Pharm., Bd. CCXXVIII, p. 147 (1890). — 15) Vgl. WENCKLER, Berzelius' Jahresber., Bd. XVI, p. 282 (1837); WIGGERS, ibid., Bd. XVII, p. 303 (1838); GOLDSCHMIEDT u. WEIDEL, Sitz.-Ber. Wien. Akad., Bd. LXXIV (II) (1877); A. CHRISTENSEN, Arch. Pharm., Bd. CCXX, p. 481 (1882). — 16) V. OLIVERI, Gazz. chim. ital., Vol. XVIII, p. 169 (1888); Vol. XVII, p. 570; Vol. XV, p. 6 (1886); Vol. XIV, p. 1 (1884). — 17) H. THOMS, Tropenpflanzer, 1900, p. 346. — 18) E. MERCK, Chem. Centr., 1895, Bd. I, p. 435.

Euphorbiaceae: Cascarillin, aus der Rinde von *Croton Eluteria*: $C_6H_9O_2$ [MYLIUS¹⁾]. Hyaenanchin, aus den Fruchtschalen von *H. globosa*: HENKEL, v. ENGELHARDT²⁾, angeblich ein indifferenten Bitterstoff. Rottlerin oder Mallotoxin, aus den Drüsen des *Mallotus philippinensis* („Kamala“ des Handels), gelbe Kristalle, die sich in Alkalien mit roter Farbe lösen. Nach PERKIN³⁾ ist die Formel $C_{23}H_{30}O_9$ zu schreiben. Mit HNO_3 gibt Rottlerin o- und p-Nitrozimtsäure und p-Nitrobenzoesäure. Excoecarin, aus dem Holze von *Excoecaria glandulosa*, $C_{13}H_{12}O_5$, gelbe Nadeln: PERKIN und BRIGGS⁴⁾, gibt beim Schmelzen mit Alkali Hydrochinonkarbonsäure.

Anacardiaceen. Anacardsäure, im Perikarp von *Anacardium occidentale* L. $C_{44}H_{32}O_6$: STÄDELER, RUHEMANN und STEINER⁵⁾. Der scharfe Stoff im Perikarp von *Anacardium*, eine gelbe, brennbare Flüssigkeit, ist das Cardol $C_{21}H_{30}O_2$, gleichfalls von STÄDELER angegeben. Damit ist nach HOOPER⁶⁾ vielleicht das blasenziehende Prinzip des Saftes von *Holigarna ferruginea* und anderen Arten dieser Gattung identisch. Nach DOBRIN⁷⁾ ist aber die Zusammensetzung des Cardol richtig $C_{30}H_{50}O_3 + H_2O$, und die Substanz soll nicht mit dem scharfen Stoffe der *Acajountüsse* identisch sein. Aus Aquifoliaceen: Ilicen, ein Kohlenwasserstoff $C_{35}H_{60}$ aus dem Ätherextrakt der Rinde von *Ilex Aquifolium*: SCHNEEGANS und BRONNERT⁸⁾. In der Rinde von *Prinos verticillatus* fand COLLIER⁹⁾ einen amorphen Bitterstoff. Elaeocarpaceae: Aristotelsäure in den Früchten der Arist. Maqui L'Hér.: MOURGUES¹⁰⁾. Bixaceae: Bixin, der Farbstoff des roten Fruchtfleisches der *Bixa Orellana*, von ETTI¹¹⁾ kristallisiert dargestellt. Nach GRESHOFF¹²⁾ liefern die luftgetrockneten Früchte 2 Proz. Farbstoff. HARTWICH¹³⁾ fand das Pigment als körnigen Inhalt in den die äußerste Schichte der Samenschale bildenden großen dünnwandigen Zellen. ZWICK¹⁴⁾ gibt dem Bixin die Formel $C_{28}H_{34}O_5$ in Übereinstimmung mit ETTI. Bixin liefert Alkaliverbindungen. Bei Reduktion mit Zinkstaub entstehen Meta-Xylol und m-Äthyltoluol. Konzentrierte H_2SO_4 färbt Bixin blau. Turneraceae: Bitterstoff von *Turnera aphrodisiaca*: PARSONS¹⁵⁾. Myrtaceae: Caryophyllin, aus *Eugenia caryophyllus*, im Alkoholextrakt der Gewürznelken enthalten, $C_{40}H_{61}O_4$: LODIBERT, MYLIUS, HJELT¹⁶⁾; gibt bei der

1) C. u. E. MYLIUS, Ber. chem. Ges., Bd. VI, p. 1051 (1873). — 2) HENKEL, Arch. Pharm., Bd. XCIV, p. 30; A. v. ENGELHARDT, Chem. Centr., 1892, Bd. II. — 3) A. G. PERKIN, Journ. chem. soc., Bd. LXIII, p. 975 (1893); Chem. News. Vol. LXXI, p. 72 (1895); Journ. chem. soc., 1895, Vol. I, p. 230; BAROLOTTI, Ber. chem. Ges., Bd. XXVI, Ref. p. 888 (1893); JAWIN, ibid., Bd. XX, p. 182 (1887). — 4) A. G. PERKIN u. S. H. BRIGGS, Journ. chem. soc., Vol. LXXXI, p. 210; Proc. chem. soc., Vol. XVIII, p. 11 (1902). — 5) STÄDELER, Lieb. Ann., Bd. LXIII, p. 137 (1847); RUHEMANN u. STEINER, Ber. chem. Ges., Bd. XX, p. 1861 (1887). — 6) D. HOOPER, Pharm. Journ. Tr., 1894—95, p. 1197. — 7) C. DOBRIN, Dissert. Rostock, 1895; L. SPIEGEL u. DOBRIN, Ber. pharm. Ges., Bd. V, p. 309 (1895). — 8) A. SCHNEEGANS u. E. BRONNERT, Arch. Pharm., Bd. CCXXXII, p. 532 (1895). — 9) L. C. COLLIER, Amer. Journ. Pharm., Vol. LII, p. 437 (1880). — 10) L. E. MOURGUES, Just bot. Jahresber., 1895, Bd. II, p. 376. — 11) C. ETTI, Ber. chem. Ges., Bd. VII, p. 446 (1874); Bd. XI, p. 864 (1878); BOUSSINGAULT, Ann. chim. phys. (2), Tome XXVIII, p. 440 (1825). — 12) GRESHOFF, Ber. chem. Ges., Bd. XVII, Ref. p. 377 (1884). — 13) C. HARTWICH, Arch. Pharm., Bd. CCXXVIII, p. 415 (1890). — 14) K. G. ZWICK, Ber. chem. Ges., Bd. XXX, p. 1972 (1897); Arch. Pharm., Bd. CCXXXVIII, p. 58 (1900). — 15) H. B. PARSONS, Just bot. Jahresber., 1881, Bd. I, p. 120. — 16) LODIBERT, Journ. Pharm. (2), Bd. XI, p. 101; E. MYLIUS, Journ. prakt. Chem., Bd. XXII, p. 105 (1841); Ber. chem. Ges., Bd. VI, p. 1053 (1873); E. HJELT, ibid., Bd. XIII, p. 800 (1880).

Oxydation Caryophyllinsäure $C_{20}H_{32}O_6$. Aus den Blättern von *Eugenia cheken* beschrieb WEISS¹⁾ Chekenon und Chekensäure.

Umbelliferen: Peucedanin, entdeckt von WACKENRODER²⁾ als „Imperatorin“ in der Wurzel von *Imperatoria Ostruthium*, von SCHLATTER³⁾ bei *Peucedanum officinale*; WAGNER⁴⁾ wies die Identität beider Stoffe nach, was aber von POPPER⁵⁾ wieder bestritten worden ist. Das *Imperatoria*-„Peucedanin“ soll, mit HCl behandelt, kein Oreoselon liefern, während das Peucedanin aus *Peuced. officinale* Oreoselon gibt, eine phenolartige Substanz, neben Methylchlorid [HLASIWETZ⁶⁾]; es ist also ein Methyläther des Oreoselon. JASSOY⁷⁾ gibt dem Peucedanin die Formel $C_{15}H_{14}O_4$ respektive $C_{14}H_{11}O_3 \cdot OCH_3$. Auch das in der Wurzel und in den reifen Früchten von *Peuced.* Oreoselinum enthaltene Athamantin: WINCKLER, SCHNEDERMANN, GEYGER, HLASIWETZ, HEUT⁸⁾ liefert mit HCl gekocht Oreoselon. Athamantin $C_{24}H_{30}O_7$, wird aber bis jetzt als verschieden vom Peucedanin angesehen. Mit Athamantin verwandt soll ferner das von FELDMANN⁹⁾ aus der Wurzel von *Laserpitium latifolium* beschriebene Laserpitiin sein. Nach KÜLZ¹⁰⁾ ist dessen Formel $C_{15}H_{22}O_4$; es gibt mit alkoholischer Salzsäure Methylcrotonsäure und Laserol $C_{20}H_{30}O_5$. Ostruthin, von GORUP BESANEZ¹¹⁾ aus der Wurzel von *Imperatoria Ostruthium* angegeben, hat nach JASSOY⁷⁾ die Zusammensetzung $C_{18}H_{20}O_3$, ist in Alkalien mit gelber Farbe und starker blauer Fluoreszenz löslich, hat Aldehydcharakter. MERCK¹²⁾ gibt als Begleitstoff noch an Osthin und Oxypeucedanin. JASSOY hat das Vorkommen von Peucedanin in der *Imperatoria*-wurzel nicht bestätigen können. Pimpinellin, ein kristallinischer Stoff aus der Wurzel von *Pimp. Saxifraga* L.: BUCHHEIM, HEUT¹³⁾. Cicutoxin, der Giftstoff der Wurzel von *Cicuta virosa*, ist nach BOEHM¹⁴⁾ zu 3,5 Proz. der trockenen Wurzel vorhanden, nur als amorphe, zähflüssige Substanz bekannt, löslich in heißem Wasser und verdünnten Alkalien. Oenanthotoxin, aus der Wurzel von *Oenanthe crocata*, wurde in neuerer Zeit durch POHL¹⁵⁾ untersucht; hat einen geringeren C-Gehalt als Cicutoxin. Cornin: Bitterstoff der Wurzelrinde von *Cornus florida*, kristallinisch: FREY¹⁶⁾; damit wahrscheinlich identisch die von GIBSON¹⁷⁾ aus *Corn. coccinea* angegebene Substanz.

- 1) F. WEISS, Chem. Centr., 1888, Bd. II, p. 1071. — 2) OSANN, WACKENRODER, Berzelius' Jahresber., Bd. XII, p. 273 (1833). — 3) SCHLATTER, Lieb. Ann., Bd. X, p. 201 (1833); ERDMANN, Journ. prakt. Chem., Bd. XVI, p. 42 (1839); ROTHE, ibid., Bd. XLVI, p. 371 (1849). — 4) R. WAGNER, Journ. prakt. Chem., Bd. LXI, p. 503 (1854). — 5) M. POPPER, Monatshefte Chem., Bd. XIX, p. 268 (1898). — 6) H. HLASIWETZ, Ber. chem. Ges., Bd. VII, p. 651 (1874); H. u. WEIDEL, Lieb. Ann., Bd. CLXXIV, p. 67 (1874). — 7) A. JASSOY, Arch. Pharm., Bd. CCXXVIII, p. 544 (1890); G. HEUT, Lieb. Ann., Bd. CLXXVI, p. 70 (1875); E. SCHMIDT, Arch. Pharm., Bd. CCXXXVI, p. 662 (1899). — 8) G. SCHNEDERMANN u. F. L. WINCKLER, Lieb. Ann., Bd. LI, p. 315 (1844); GEYGER, ibid., Bd. CX, p. 359. — 9) A. FELDMANN, Lieb. Ann., Bd. CXXXV, p. 236 (1865). — 10) R. KÜLZ, Arch. Pharm., Bd. CCXXI, p. 161 (1883); O. KRÜGER, Just bot. Jahresber., 1877, p. 631. — 11) E. v. GORUP BESANEZ, Ber. chem. Ges., Bd. VII, p. 564 (1874); Lieb. Ann., Bd. CLXXXIII, p. 321 (1876). — 12) MERCK, Bericht 1895. — 13) BUCHHEIM, Arch. Heilkunde, Bd. XIV, p. 37 (1872); G. HEUT, Arch. Pharm., Bd. CCXXXVI, p. 162 (1898). — 14) R. BOEHM, Arch. exp. Path., Bd. V, p. 281; POLEX, Berzelius' Jahresber., Bd. XX, p. 325 (1841). — 15) J. POHL, Arch. exp. Path., Bd. XXXIV, p. 258; GERDING, Journ. prakt. Chem., Bd. XLIV, p. 175 (1848). — 16) A. G. FREY, Amer. Journ. pharm., Vol. LI, p. 390 (1879). — 17) R. GIBSON, ibid., Bd. LII, p. 433 (1880).

Sympetalen: Embeliasäure aus den Früchten der *Embelia ribes* [Myrsinaceae, WARDEN¹⁾] wurde von HEFFTER und FEUERSTEIN²⁾ als eine Säure $C_7H_3O_2(OH)_2 \cdot C_{11}H_{23}$ mit Chinonstellung der beiden O-Atome erkannt. Die von den Blattdrüsen verschiedener Primulaarten (*obconica*, *sinensis*) produzierten Giftstoffe hat KOBERT³⁾ untersucht; ihre chemische Natur ist nicht näher bekannt. Gelsemiumsäure im Rhizom von Gelsemium sempervirens (Loganiaceae): ROBBINS, WORMLEY⁴⁾ ist wohl mit β -Methylaesculetin identisch. Gentiol ($C_{16}H_{16}O_3$), rotvioletter Farbstoff aus der Blumenkrone von *Gentiana verna*: GOLDSCHMIEDT und JAHODA⁵⁾. Morrenol $C_{14}H_{22}O$ oder $C_{15}H_{24}O$, in den Früchten der *Morrenia brachystephana* (Asclepiad): ARATA und GELZER⁶⁾. Asclepion im Rhizom von *Asclepias Cornuti* Dec.: HENCHMAN⁷⁾; kristallisierbar. Capsaicin. Seit BRACONNOT⁸⁾ waren viele Bemühungen dahin gerichtet, das scharfe Prinzip der Capsicumfrüchte kennen zu lernen, doch sind bis jetzt sichere Resultate kaum erzielt worden. A. MEYER⁹⁾ wies nach, daß der scharfschmeckende Stoff ausschließlich in den Placenten der Frucht lokalisiert ist; ISTVANFFY¹⁰⁾ behauptet allerdings, es sei mikrochemisch auch in der Perikarp-Epidermis und im Samen nachzuweisen. Die Benennung „Capsaicin“ rührt von THRESH¹¹⁾ her, welcher den Stoff aus dem Benzolextrakt kristallinisch gewann und ihm die Formel $C_6H_{14}O_2$ zuteilte. PABST¹²⁾ erklärte jedoch das scharfe Prinzip für eine amorphe Harzsäure, und MÖRBITZ¹³⁾ beschreibt als „Capsacutin“ ein kristallinisches N-haltiges Präparat der Zusammensetzung $C_{35}H_{54}N_3O_4$. MICKO¹⁴⁾ gab dem Capsaicin die Formel $C_{18}H_{28}NO_3$. Nach der Hydrolyse mit HCl wurden in Reaktionsgemische Alkaloidreaktionen beobachtet. Eine mit überschüssigem Platinchlorid versetzte alkoholische Capsaicinlösung zeigt beim Verdunsten Vanillinergench. Die übrigen aus Zingiberaceen stammenden „pungent principles“ von THRESH¹⁵⁾ sind das Gingerol $x(C_5H_8O)$ aus Ingwer, zähflüssig, von sehr scharfem Geschmack; Paradol aus den Samen von *Amomum Melegueta*, wenig verschieden vom Gingerol; Alpinol aus dem Rhizom von *Alpinia officinarum*.

Eriodictyonsäure im Alkoholextrakt von *Er. glutinosum* (Hydrophyllaceae) $C_{14}H_{18}O_5$: A. QUIRINI¹⁶⁾. Bignoniaceen: Crescentiasäure aus dem Fruchtfleische der *Crescentia Cujete*: PECKOLT¹⁷⁾. Oroxylin aus der Rinde von *Oroxylum indicum*: NAYLOR¹⁸⁾; $C_{19}H_{14}O_6$, mit 3 OH-

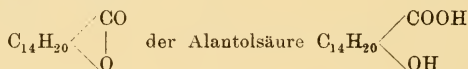
1) C. J. H. WARDEN, Pharm. journ. Tr., Vol. XVIII, p. 601 (1888), Bd. XIX, p. 305. — 2) A. HEFFTER u. W. FEUERSTEIN, Arch. Pharm., Bd. CCXXXVIII, p. 15 (1900). — 3) R. KOBERT, Münchn. med. Wochenschr., 1900, p. 1644; NESTLER, Hautreizende Prinzipien, 1904. — 4) ROBBINS, Ber. chem. Ges., Bd. IX, p. 1182; WORMLEY, Amer. journ. pharm., Vol. I (1870), Vol. LIV, p. 337 (1882). — 5) G. GOLDSCHMIEDT u. R. JAHODA, Monatsh. Chem., Bd. XII, p. 479 (1891). — 6) P. ARATA u. C. GELZER, Ber. chem. Ges., Bd. XXIV, p. 1849 (1891). — 7) W. L. HINCHMAN, Amer. journ. pharm., Vol. LIII, p. 433 (1881). — 8) BRACONNOT, Ann. chim. phys. (2), Tome VI, p. 122 (1817); BUCHHEIM, Arch. Path., Bd. XXIV (1872); FLEISCHER, Arch. exp. Path., Bd. IX, p. 117. — 9) A. MEYER, Pharm. Ztg., Bd. XXXIV, p. 130 (1889). — 10) G. ISTVANFFY, Just bot. Jahresber., 1891, Bd. I, p. 65. — 11) J. C. THRESH, Pharm. journ. Tr., 1876, Vol. I, p. 941; Vol. VII, p. 21, 259, 473 (1877). — 12) Th. PABST, Arch. Pharm., Bd. CCXXX, p. 108. — 13) J. MÖRBITZ, Chem. Centr., 1897, Bd. II, p. 593. — 14) K. MICKO, Zeitschr. Untersuch. Nahr- u. Genußmitt., 1898, p. 818; 1899, p. 411. — 15) THRESH, Just bot. Jahresber., 1879, Bd. I, p. 377; Ber. chem. Ges., Bd. XVII, Ref. p. 613 (1884). — 16) A. QUIRINI, Zeitschr. allg. österr. Apothek.-Ver., Bd. XXVI, p. 159 (1888). — 17) Th. PECKOLT, Pharm. Rundsch., 1884, p. 166. — 18) W. A. NAYLOR und CHAPLIN, Pharm. journ. Tr., 1890, p. 257; NAYLOR u. DYER, Journ. chem. soc., Vol. LXXIX, p. 354 (1901); Proc. chem. soc., Vol. XVII, p. 148 (1901).

Gruppen; goldgelbe Kristalle. Carobin in Blättern und Rinde der *Jacaranda procera* Spreng.: PECKOLT¹⁾; kristallinischer Bitterstoff. Außerdem die kristallisierende Carobasäure und Steocarobasäure von den Blättern angegeben. Sesamin $C_{18}H_{18}O_5$ aus dem Sesamöl durch TOCHER²⁾ dargestellt. Adhatodinsäure aus den Blättern der *Justicia Adhatoda*: HOOPER³⁾. Welche Inhaltsstoffe die von WEISS⁴⁾ an *Acanthaceen*blättern beobachtete Gelbfärbung des Epidermiszellinhaltes mit H_2SO_4 verursacht, ist nicht untersucht.

Rubiaceen: *Ipecacuanhasäure*, amorpher, vielleicht glykosidischer Stoff der *Uragoga Ipecacuanha*, welcher die antidysenterische Wirkung des Rhizoms bedingt: KIMURA⁵⁾. Vieirin, ein von der Rinde der *Cinchona ferruginea* angegebener Stoff: DA PORCINCULA⁶⁾. Viburnin: Bitterstoff aus der Rinde von *Viburnum prunifolium* L. und *Opulus*: VAN ALLEN, HOLFERT, KRÄMER⁷⁾.

Myriocarpin, ein toxischer nicht glykosidischer Stoff aus der Frucht von *Cucumis myriocarpa*: ATKINSON⁸⁾. Eine ganze Reihe von Bitterstoffen aus *Cucurbitaceen* (zum Teil vielleicht Glykoside?) hat PECKOLT⁹⁾ neu angegeben.

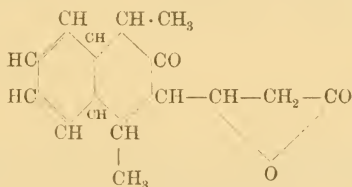
Compositae: *Eupatorium Ribaudianum* enthält nach BERTONI¹⁰⁾ einen äußerst wirksamen Süßstoff noch unbekannter Art. Guacin, aus *Mikania Guaco*: FAURÉ¹¹⁾. Tarchoninalkohol, in den Blättern von *Tarchonanthus camphoratus*. Helenin und Alantolakton; kristallisierbare Stoffe aus der Wurzel von *Inula Helenium*, wurden schon 1787 durch HOFFMANN untersucht, später von GERHARDT¹²⁾, in neuerer Zeit durch KALLEN, LEHMANN, BREDT und POSTH¹³⁾. Alantolakton $C_{15}H_{20}O_2$ ist aufzufassen als Laktone



Mit Zinkstaub destilliert liefert es Naphthalin. BREDT und POSTH vermuten im Alantolakton einen Hexahydronaphthalinrest. Nach SPRINZ¹⁴⁾ ist das Helenin der älteren Autoren dem Alantolakton isomer, und als Isoalantolakton zu bezeichnen; beide Stoffe zeigen große Ähnlichkeiten. Solanthsäure, $C_9H_{10}O_{10}$, sublimierbar, aus Blüten und Stengeln von *Helianthus annuus*: BRÄUTIGAM¹⁵⁾. Amorpher Bitterstoff $C_{11}H_{16}O_4$, in den Blüten von *Tanacetum officinale*: LEPPIG¹⁶⁾. Neutraler N-freier Bitterstoff aus *Parthenium Hysterophorus*: ARNY¹⁷⁾. Myriogynensäure, im Wasserextrakte von *Myriogyne minuta* und *Cunninghamii*: F. v. MÜLLER und RUMMEL¹⁸⁾. Santonin, der wirksame Stoff in den Blütenköpfchen

1) Th. PECKOLT, Pharm. journ. Tr., Vol. XII, p. 812 (1882). — 2) J. F. TOCHER, ibid., Vol. LII, p. 700. — 3) D. HOOPER, ibid., (3), Vol. XVIII, p. 841 (1888). — 4) A. WEISS, Sitz.-Ber. Wien. Akad., Bd. XC (I), p. 79 (1884). — 5) KIMURA, Biochem. Centr., 1903, Ref. No. 1247. — 6) J. T. DA PORCINCULA, Just bot. Jahresber., 1878, Bd. I, p. 255. — 7) H. VAN ALLEN, Amer. journ. pharm., Vol. LII, p. 439 (1880); J. HOLFERT, Pharm. Centralhalle, 1890, p. 37. — 8) G. A. ATKINSON, Pharm. journ. Tr., Vol. XVIII, p. 1 (1887). — 9) Th. PECKOLT, Ber. pharm. Ges., Bd. XIV, p. 308 (1904). — 10) BERTONI, Just bot. Jahresber., 1902, Bd. II, p. 5. — 11) FAURÉ, Berzelius' Jahresber., Bd. XVII, p. 313 (1838). — 12) CH. GERHARDT, Ann. chim. phys. (3), Tome XII, p. 188 (1844). — 13) J. KALLEN, Ber. chem. Ges., Bd. VI, p. 1506 (1873); Bd. IX, p. 154 (1876); Th. LEHMANN, Arch. Pharm., Bd. CCXXII, p. 699 (1884); J. BREDT u. W. POSTH, Lieb. Ann., Bd. CCLXXXV, p. 349 (1895). — 14) J. SPRINZ, Ber. chem. Ges., Bd. XXXIV, p. 775 (1901). — 15) W. BRÄUTIGAM, Pharm. Ztg., Bd. XLIV, p. 638 (1899). — 16) O. LEPPIG, Dissert. Dorpat, 1882. — 17) H. V. ARNY, Just bot. Jahresber., 1897, Bd. II, p. 114. — 18) F. v. MÜLLER u. L. RUMMEL, Zeitschr. österr. Apothek.-Ver., Bd. XVI, p. 489 (1878).

der *Artemisia Cina*, 1830 entdeckt durch KAHLER und ALMS¹⁾ („Cinin“), durch HECKEL und SCHLAGDENHAUFFEN²⁾ auch in *Art. gallica* W. nachgewiesen, und dürfte noch in anderen *Artemisia*-arten aus der Verwandtschaft der genannten Species vorkommen. Santonininhaltige Lösungen mit schwach eisenhaltiger H_2SO_4 erwärmt, geben eine Violettfärbung [NEUMANN, BETTINK³⁾]. THÄTER⁴⁾, welcher Santonin in den Blütenköpfchen von *A. maritima* nachwies, fand als charakteristische Farbenreaktion eine Purpurfärbung beim Erwärmen einer Mischung von alkoholischer Santonin- und alkoholischer Furfurolösung mit H_2SO_4 . Santonin erhält man durch Auskochen des Materials mit Kalkwasser, aus *A. Cina* 1,5—2,3 Proz. Es ist wahrscheinlich im Gewebe der Hüllkelchblätter lokalisiert. Um die Chemie des Santonins haben sich besonders italienische Chemiker: CANNIZZARO und Mitarbeiter, SESTINI, FRANCESCONI und andere⁵⁾ große Verdienste erworben. In einer Monographie hat WEDEKIND⁶⁾ die Santoninchemie übersichtlich dargestellt. Santonin $C_{15}H_{14}O_3$, dessen Kristalle sich im Sonnenlicht rasch gelb färben, ist nach CANNIZZARO das Lakton der Santoninsäure. Die Wirkung des Lichtes beruht auf Überführung in die isomere Photosantoninsäure. Mit Natriumamalgam reduziert gibt Santonsäure die Hydrosantoninsäure $C_{15}H_{22}O_4$; durch Erhitzen mit JH und rotem Phosphor erhält man die einbasische santonige Säure $C_{15}H_{20}O_3$. Letztere liefert mit Barytbehandlung Dimethylnaphthol. CANNIZZARO gab dem Santonin folgende Konstitution:



Demnach wäre Santonin als Naphthalinderivat aufzufassen. KLEIN⁷⁾ versuchte die Bildung des Naphthalinringes als sekundäre Reaktion zu deuten und leitete das Santonin von einem sesquiterpenartigen Kohlenwasserstoff ab. Aus *Artemisia maritima* stellte MERCK⁸⁾ das Artemisin

1) KAHLER u. ALMS, Berzelius' Jahresber., Bd. XI, p. 290 (1832); ALMS, ibid., Bd. XII, p. 257 (1833). — 2) E. HECKEL u. SCHLAGDENHAUFFEN, Compt. rend., Tome C, p. 804. — 3) A. NEUMANN, Dissert. Dorpat. 1833; H. WEFER-BETTINK, Chem. Centr., 1895, Bd. I, p. 509; F. BERTOLO, Gazz. chim. ital., Vol. XXIX (II), p. 102 (1899). — 4) K. THÄTER, Arch. Pharm., Bd. CCXXXV, p. 401 (1897); Bd. CCXXXVII, p. 626. Santoninbestimmung: J. KATZ, ibid., Bd. CCXXXVII, p. 245 (1899); WEIMAN, Pharm. Ztg., Bd. XLIII, p. 908 (1898). — 5) F. SESTINI, Gazz. chim. ital., Vol. V, p. 21 (1875); Ber. chem. Ges., Bd. IX, p. 1689 (1876); S. CANNIZZARO, ibid., p. 1690; CANNIZZARO u. VALENTE, Gazz. chim., Vol. VIII, p. 309 (1878); CANNIZZARO u. CARNELUTTI, Ber. chem. Ges., Bd. XII, p. 1574 (1879); ibid., Bd. XIII, p. 1516 (1880); CARNELUTTI u. NASINI, ibid., p. 2208, 2430; NASINI, Gazz. chim. ital., Vol. XIII, p. 120, 375 (1883); CANNIZZARO, Ber. chem. Ges., Bd. XVIII, p. 2746 (1885); Bd. XIX, p. 2260 (1886); VILLAVECCHIA, ibid., Bd. XVIII, p. 2859 (1885); FRANCESCONI u. VENDITTI, Gazz. chim. ital., Vol. XXXII (I), p. 281; MONTMARTINI, ibid., p. 325 (1902); FRANCESCONI u. FER-RULLI, ibid., Bd. XXXIII (I), p. 188 (1903); FRANCESCONI u. MAGGI, ibid., Bd. II, p. 65 (1903); Ber. chem. Ges., Bd. XXXVI, p. 2067 (1903). — 6) E. WEDEKIND, Die Santoningruppe. 1903; WEDEKIND u. A. KOCH, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVIII, p. 421 (1905). — 7) J. KLEIN, Arch. Pharm., Bd. CCXXX, p. 449 (1892); Bd. CCXXXI, p. 213 (1893). — 8) E. MERCK, Chem. Centr., 1895, Bd. I, p. 436.

dar, welches nach seiner Zusammensetzung $C_{15}H_{15}O_4$ als Oxysantonin zu deuten wäre. Doch konnte BERTOLO¹⁾ daraus durch Reduktion Santonin nicht darstellen, und nach FREUND und MAI²⁾ ist das aus Artemisin bei der Reduktion mit Zinkstaub zu erhaltende Dimethylnaphthalin verschieden vom 1,4-Dimethylnaphthalin, welches man aus Santonin gewinnt. Eine Substanz $C_{52}H_{51}O_{20}$ erhielten ADRIAN und TRILLAT³⁾ in gelben Kristallen aus Artemisia Absinthium als Begleiter des Absinthin; sie gab mit $FeCl_3$ eine schwarze Fällung, mit Jodjodkali einen indigo-blauen Niederschlag. Außerdem Anabsinthin, $C_{18}H_{24}O_4$, kristallinisch, farblos. Arnicin, der kristallisierende Bitterstoff aus Blüten und Wurzel von Arnica montana $C_{20}H_{30}O_4$: LEBOURDAIS, WALZ⁴⁾. Senecio-säure, ungesättigte Säure $C_5H_8O_2$ aus Senecio Kämpferi, verschieden von Tiglin- und Angelikasäure: SHIMOYAMA⁵⁾.

Farbstoffe der Blüten von Carthamus tinctorius sind nach den Untersuchungen von SCHLIEPER, SALVÉTAT, MALIN⁶⁾ das wasserlösliche Safflorgelb, $C_{24}H_{30}O_{15}$, welches in den Zellen im Zellsaft gelöst vorkommt [WIESNER⁷⁾], und ferner das wasserunlösliche Carthamin $C_{14}H_{16}O_7$, schon von DÖBEREINER⁸⁾ als Carthaminsäure 1819 angegeben, das rote Pigment des Safflors. In der Droge sind die Protoplasmareste hiervon tingiert. Neuere Untersuchungen über diese Farbstoffe fehlen anscheinend. Onicin, der Bitterstoff aus dem Ätherextrakt von Cnicus benedictus, in älterer Zeit von NATIVELLE und SCRIBE⁹⁾ untersucht, amorph, nach SCHWANDNER¹⁰⁾ $C_{20}H_{37}O_{10}$, soll ein Glykosid darstellen. Taraxacumbitterstoff: POLEX, SAYRE¹¹⁾.

Vierundfünfzigstes Kapitel: Die stickstofffreien Endprodukte des pflanzlichen Stoffwechsels idioblastären Vorkommens.

§ 1.

Die Sekret erzeugenden Idioblasten und die Sekretbildung.

Die verschiedenen stickstofffreien aromatischen Endprodukte des pflanzlichen Stoffwechsels, welche in besonderen Zellen oder Hohlräumen auftreten, werden häufig als „Exkrete“ im physiologischen Sinne tatsächlich fortdauernd nach außen entleert, indem flüchtige Stoffe rasch verdampfen, Flüssigkeiten langsam verdunsten oder, sich an der Ober-

1) P. BERTOLO, Chem. Centr., 1901, Bd. II, p. 937; 1902, Bd. II, p. 369. — 2) M. FREUND u. L. MAI, Chem.-Ztg., 1898, p. 203; Ber. chem. Ges., Bd. XXXIV, p. 3717 (1901). — 3) ADRIAN u. A. TRILLAT, Compt. rend., Tome CXXVII, p. 874 (1898); Tome CXXVIII, p. 115 (1899). — 4) LEBOURDAIS, Ann. chim. phys. (3), Tome XXIV, p. 63; WALZ, Neues Jahrb. Pharm., Bd. XIII, p. 175; Bd. XV, p. 329. — 5) Y. SHIMOYAMA, Pharm. Ztg., 1893, p. 68. — 6) A. SCHLIEPER, Lieb. Ann., Bd. LVIII, p. 357 (1846); SALVÉTAT, Ann. chim. phys. (3), Tome XXV, p. 337 (1849); MALIN, Lieb. Ann., Bd. CXXXVI, p. 115 (1865). — 7) J. WIESNER, Rohstoffe d. Pflanzenreiches, 2. Aufl., Bd. II, p. 684 (1903). — 8) DÖBEREINER, Schweigg. Journ., Bd. XXVI, p. 266 (1819). — 9) F. SCRIBE, Compt. rend., Tome XV, p. 802 (1842); Journ. prakt. Chem., Bd. XXIX, p. 191 (1843). In Centaurea nigra: KEEGAN, Bot. Centr., Bd. XCVI, p. 575 (1904). — 10) C. SCHWANDNER, Beihefte bot. Centr., 1894, p. 527. — 11) POLEX, Berzelius' Jahresber., Bd. XX, p. 446 (1841); L. E. SAYRE, Amer. journ. pharm., 1895, p. 465.

fläche der Pflanze ansammelnd, allmählich abfließen: wie es bei den Hautdrüsen geschieht; sodann kann durch physiologische Entleerungsvorgänge der Inhalt von Sekretbehältern, die in Gewebe eingeschlossen sind, nach außen abgegeben werden und endlich auch durch Wundflächen Exkretion stattfinden. In der Regel bleiben aber die in Idioblasten und Sekreträumen im Innern der Gewebe gebildeten Stoffe zeitlebens als „Sekrete“ im engeren Sinne in der Pflanze unbenutzt im Stoffwechsel liegen und werden nie nach außen hin abgegeben.

Die Hautdrüsen bestehen meist aus den angeschwollenen Endzellen verschieden geformter Haare, oder aus einer sezernierenden Zellgruppe schild- oder schirmförmig oder becherförmig gebauter Trichome; die „Drüsenflächen“, bestehend aus Gruppen nebeneinanderliegender Epidermiszellen oder aus größeren sezernierenden Epidermisflächen (Viscaria) sind seltenere Vorkommnisse. Das Sekret sammelt sich unter der Cuticula der dasselbe produzierenden Zellen an, hebt dieselbe ab, und wird durch Sprengen der Cuticula nach außen entleert. Ledum und andere Ericaceen bieten Beispiele sog. „Zwischenwanddrüsen“, bei denen das Sekret zwischen die Zellen mehrzelliger Hautdrüsen entleert wird. Die Produktion des Sekretes erfolgt oft so reichlich, daß die ganze Oberfläche der Organe davon überdeckt wird, so bei den Knospen, wo die „Colleteren“ HANSTEINS als Exkretionsorgane fungieren¹⁾. Auch bei den „lackierten“ Blättern einer Reihe von Xerophyten [VOLKENS²⁾] wird das Sekret durch Drüsengruppen der Blätter produziert, oder es stammt von Nebenblattorganen oder ist endogenen Ursprungs.

Als „innere Sekretbehälter“ mag man den Hautdrüsen die Gruppen der Sekretzellen (Sekretschläuche) und der Sekreträume gegenüberstellen. Wie DE BARY bemerkt, steht die Ausbildung der inneren Sekretbehälter mit der Ausbildung von Hautdrüsen in einer gewissen Korrelation, indem an Hautdrüsen reiche Pflanzen innere Sekretbehälter nicht zu besitzen pflegen, und umgekehrt. Ähnliche Korrelationen bestehen im Vorkommen von Milchröhren und inneren Sekretbehältern.

Sekretzellen, dauernd als Sekretionsorgane fungierende Idioblasten, enthalten im Jugendzustande Cytoplasma und Zellkern, im älteren Zustande aber nur Sekrettropfen. Sie sind bei Zingiberaceen, Araceen, Piper u. a. kugelige Zellen, die sich von den Grundgewebs-Parenchymzellen nur durch ihren eigentümlichen Inhalt unterscheiden. Sie können vereinzelt oder in kleinere Gruppen gestellt vorkommen. Längsreihen von sezernierenden Zellen, die durch partielle Querwandperforation miteinander in Kommunikation treten, oder durch Wände geschieden bleiben, sind nicht selten. Alle möglichen Organe können solche Idioblasten ausbilden, selbst das Nährgewebe der Samen (Gossypium). Merkwürdige Fälle sind die „inneren Drüsenhaare“ im Grundgewebe der Farnrhizome. Mitunter wird das Sekret in Gewebelemente entleert, die mit der Sekretion nichts zu tun haben, z. B. in Gefäße bei Rheum [KONINGSBERGER³⁾].

Die Sekreträume wurden früher nach ihrer angeblichen Genese in „schizogene“ und „lysogene“ Sekreträume eingeteilt, je nachdem sie durch Auseinanderweichen von Zellen, d. h. als Interzellularräume entstanden seien, oder durch Zugrundegehen von sekretorischen Zellen als

1) Hierzu P. THEORIN, Just bot. Jahresber., 1878, Bd. I, p. 34. — 2) G. VOLKENS, Ber. bot. Ges., Bd. VIII, p. 120 (1890); ARCANGELI, Just bot. Jahresber., 1893. Bd. I, p. 316. — 3) J. C. KONINGSBERGER, Bot. Ztg., 1893, Bd. I, p. 86.

Gewebslücken aufgetreten sind. Besonders durch die eingehenden Studien TSCHIRCHS und dessen Schülern ist aber gezeigt worden, daß alle Sekret-räume in den ersten Entwicklungsstadien „schizogen“ sind und als Zwischenzellräume auftreten, während in älteren Lebensstadien der Hohlraum sich allmählich vergrößert auf Kosten der auskleidenden Zellen, welche kollabieren und ganz resorbiert werden, also „lysigen“ wird. Die Sekreträume sind, wie bei Rutaceen typisch, kugelige Hohlräume, oder, wie bei Coniferen, Araliaceen, Umbelliferen, langgestreckte zylindrische Kanäle. Die Genese der Rutaceendrüsen wurde wesentlich schon von FRANK¹⁾ richtig gedeutet, und in neuerer Zeit hat SIECK²⁾ in sehr gründlicher Weise den Entstehungsmodus derselben untersucht und in dem angedeuteten Sinne einheitlich aufgefaßt. Höchst beachtenswert sind die Feststellungen HABERLANDTS³⁾ über die Möglichkeit, wie auf physiologischem Wege durch Auseinanderweichen der Epidermiszellen das Sekret aus den Ruta-Drüsen nach außen entleert werden kann. Über die „oblito-schizogenen“ Sekreträume der Myrtaceen hat LUTZ⁴⁾ aus TSCHIRCHS Laboratorium berichtet: auch diese Vorkommnisse hatte FRANK bereits richtig aufgefaßt. Von den Sekretkanälen wurden jene der Umbelliferen durch LANGE⁵⁾ entwicklungsgeschichtlich aufgeklärt; sie entstehen durch Auseinanderweichen von vier aus einer „Initiale“ hervorgegangenen Zellen. Für die Sekretgänge der Compositen sind die Angaben von TRIEBEL⁶⁾ zu vergleichen. Für die Coniferenharzkanäle hat FRANK und N. J. C. MÜLLER⁷⁾ die ältere Ansicht vom lysigen Entstehungsmodus widerlegt. Von neueren Untersuchungen seien besonders jene von H. MAYR⁸⁾ genannt. Die Erweiterung der erwähnten schizogen angelegten Sekreträume erfolgt in der Regel durch Wachstum und durch Obliteration der sezernierenden Zellen, nach TSCHIRCH aber auch durch Auflösung von Zellgewebe, wie in den Harzgallen der Coniferen [NOTTBERG⁹⁾]. Das letztere dürfte ferner bei den sehr weiten Sekretgängen im Stamme von Copaifera der Fall sein [GUIGNARD¹⁰⁾]. Bei der Produktion der ätherischen Öle in Blumenblättern kann man, nach den Ergebnissen von MESNARD¹¹⁾ zu urteilen, kaum von idioblastärer Sekreterzeugung mehr sprechen, indem nicht nur alle Epidermiszellen, sondern auch Mesophyllzellen sich an der Sekretion beteiligen, allerdings vor allem die ersteren. Nach TSCHIRCH¹²⁾ scheinen auch im Irisrhizom bei der Produktion des ätherischen Öls analoge diffuse Sekretionsvorgänge im Spiele zu sein.

Bei der Besprechung der Vorgänge der Sekretbildung seien Sekretzellen und Sekreträume samt Hautdrüsen aus formalen Gründen gesondert betrachtet.

Die Sekretbildung in Ölzellen ist noch wenig untersucht. Meist wird angenommen, daß im Cytoplasma Sekretvakuolen auftreten, welche

1) A. B. FRANK, Beiträge z. Pflanzenphysiol. (1868). — 2) W. SIECK, Jahrb. wiss. Bot., Bd. XXVII, p. 197 (1895). Dort die Literatur zitiert. — 3) G. HABERLANDT, Sitz.-Ber. Wien. Akad., Bd. CVII (1). p. 1221 (1898). Für Eucalyptus: O. PORCH, Österr. Bot. Ztg., 1903, p. 265. — 4) G. LUTZ, Bot. Centr., Bd. LXIV, p. 145 (1895). — 5) J. LANGE, Bot. Centr., 1884, No. 30, p. 103; FINSSELBACH, Arch. Pharm., Bd. CCXXVIII, p. 493 (1890). — 6) R. TRIEBEL, Nov. Act. Leopold., Tome L, No. 7 (1885). Dipterocarpaceae: P. GUÉRIN, Compt. rend., Tome CXL, p. 520 (1905). — 7) N. J. C. MÜLLER, Jahrb. wissensch. Botan., Bd. V, p. 385 (1867). — 8) H. MAYR, Das Harz der Nadelhölzer (1894), p. 12; TSCHIRCH, Die Harze, p. 342 (1900). — 9) NOTTBERG, Zeitschr. Pflanzenkrankheiten, Bd. VII, Heft 3. — 10) L. GUIGNARD, Compt. rend., Tome CXV, p. 673 (1892). — 11) E. MESNARD, Compt. rend., Tome CXV, p. 892; Tome CXVI, p. 526 (1892). — 12) TSCHIRCH, Die Harze, p. 391 (1900).

an Zahl und Größe zunehmen, während Cytoplasma und Zellkern regressiven Veränderungen unterliegen, bis in den Endstadien des Prozesses in der fertigen Ölzele nur große Sekrettröpfchen enthalten sind. BERTHOLD¹⁾ fand, daß die Öltröpfchen in einer aus einer äußerst zarten Cellulosehaut gebildeten beutelförmigen Aussackung der Membran zuerst auftreten; hierdurch erscheinen die Öltröpfchen zunächst kurz gestielt. TSCHIRCH und sein Schüler BIERMANN²⁾ haben die Angelegenheit bisher am ausführlichsten geprüft. Nach diesen Untersuchungen entsteht das Sekret innerhalb einer Schleimschicht an der Grenze von Hyaloplasma und Zellmembran; angeblich soll diese Schleimschicht aus einer Verschmelzung des Plasmas mit den innersten Zellhautschichten hervorgehen. Die Schleimschicht oder „resinogene“ Schicht, wie sie TSCHIRCH nennt, nimmt nun, während in ihr zahlreiche Öltröpfchen erscheinen, an Mächtigkeit immer mehr zu und das Cytoplasma samt Zellkern geht zugrunde. Endlich tritt das Öl in den mittleren Hohlraum der Zelle aus und füllt das Zelllumen. Die Deutung dieser Beobachtungen ist derzeit kaum mit Sicherheit zu geben. Die resinogene Schicht ist nach TSCHIRCH in Wasser quellbar und speichert Jodgrün.

In den Harzgängen der Coniferen und in anderen Sekreträumen sah MEYEN³⁾ wohl zuerst das Sekret als Produkt der Wandzellen an. Spätere Forscher, wie KARSTEN, WIGAND, WIESNER⁴⁾ meinten, das Sekret als sekundäres Umwandlungsprodukt der Zellwände betrachten zu dürfen. Diese letztere Auffassung ist wohl durch die bereits MEYEN bekannt gewesene Tatsache entstanden, daß es nicht gelingt, fertiges Sekret im Innern der Epithelzellen dieser Sekreträume sicher nachzuweisen. N. J. C. MÜLLER wollte allerdings, durch unzureichende Methoden irreführt, Harztröpfchen im Inhalte der Epithelzellen gefunden haben, ja HANSTEIN⁵⁾ glaubte gesehen zu haben, wie bei Hautdrüsen Sekrettröpfchen die Zellmembran durchdringen. Vorsichtige Untersucher, wie MAYR⁶⁾, kamen aber immer wieder zu dem Ergebnis, daß innerhalb der Epithelzellen kein Sekret sicherzustellen sei. Auffallend ist die Angabe HÖHNEL'S⁷⁾, daß bei *Abies canadensis* aus den trockenen Korkzellwänden Harz entstehe.

Für die Hautdrüsen ist es leicht zu beobachten, daß die Sekretansammlung nicht im Zelllumen, sondern unterhalb der Cuticularschicht der Zellmembran stattfindet, wodurch eine Abhebung der Cuticula erfolgt. Bei *Viola* soll nach HANSTEIN das Sekret die Cuticula passieren. Trotz dieser Beobachtungen nimmt man meist an, daß das Sekret im Protoplasma erzeugt wird und sich nach Durchtritt durch die inneren Membranschichten unterhalb der Cuticula ansammelt [BEHRENS, HABERLANDT⁸⁾].

TSCHIRCH⁹⁾ kam nun zur Überzeugung, daß die Harzbildung bei Coniferen und Umbelliferen in einer gegen den Harzgang gerichteten äußeren verschleimten Partie der Zellmembranen des Epithels erfolgt.

1) G. BERTHOLD, Protoplasmaniechanik, p. 25—26 (1886). — 2) R. BIERMANN, Arch. Pharm., Bd. CCXXXVI, p. 74 (1898); TSCHIRCH, Die Harze, p. 387. — 3) F. MEYEN, Neues System d. Pflanzenphysiol., Bd. II, p. 486 (1838). — 4) KARSTEN, Bot. Ztg., 1857; WIGAND, Bot. Ztg., 1850; Jahrb. wiss. Bot., Bd. III, WIESNER, Sitz.-Ber. Wien. Akad., 1865. Auch HANAUSEK, MÖLLER u. a. spätere Forscher. — 5) HANSTEIN, Bot. Ztg., 1868. — 6) MAYR, Bot. Centr., Bd. XX, p. 87 (1884). Auch TSCHIRCH, A. MEYER. — 7) F. v. HÖHNEL, Bot. Ztg., 1882, p. 164. — 8) J. BEHRENS, Ber. bot. Ges., Bd. IV, p. 400 (1886); HABERLANDT, Physiol. Pflanzenanat., 3. Aufl., p. 451 (1904). — 9) TSCHIRCH, Ber. bot. Ges., Bd. XI, p. 201 (1893); Jahrb. wiss. Bot., Bd. XXV, p. 375 (1893); Bot. Centr., Bd. LX, p. 289 (1894).

welche auch hier als „resinogene Schicht“ oder „Schleimmembran“ zu bezeichnen ist. BÉCHERAZ¹⁾ verfolgte diese Vorgänge sodann für die Compositen, Dipterocarpaceen u. a. näher. SIECK²⁾ an den runden Sekreträumen der Rutaceen: allenthalben mit analogen Ergebnissen. Die resinogenen Membranpartien werden bei den Rutaceendrüsen kappenförmig weit vorgestülpt, werden immer öfter, bis sie platzen und das Öl in den Interzellularraum entleeren; Cytoplasma und Zellkern schwinden während dieser Prozesse. TSCHIRCH³⁾ läßt es übrigens dahingestellt, ob die resinogene Schicht noch zur Zellmembran zu rechnen ist oder nicht. Hier gehen also die sezernierenden Zellen regressive Veränderungen ein. Bei den Harzgängen der Coniferen etc. scheint das Epithel jedoch dauernd zu funktionieren, vielleicht weil es mit nicht sezernierenden lebenden Zellen in ungestörtem Kontakte bleibt; doch dürfte auch hier Ablösung und Tod von Epithelzellen vorkommen. SCHWABACH⁴⁾ meinte neuerdings Harztröpfchen in den Epithelzellen der Coniferenharzgänge gefunden zu haben, doch sind die von TSCHIRCH⁵⁾ erhobenen Einwände, daß die Tröpfchen teils durch Präparation dahin gelangt sein können, teils mit Harz überhaupt nichts zu tun haben, nicht genügend widerlegt worden. Im Anschlusse an die Forschungen TSCHIRCHS hat HÖHLKE⁶⁾ auch für die inneren und äußeren Drüsen der Polypodiaceen die Ansicht von der Existenz einer resinogenen Membranschicht vertreten. Hier sind bekanntlich die einzelligen, in die Interzellularen hineinragenden Drüsen (im Wurmfarnrhizom von METTENIUS und dann von SCHACHT⁷⁾ beschrieben) vollständig den Drüsen der Spreuschuppen gleich. Für die Hautdrüsen ist es nicht in Abrede zu stellen, daß im Innern der sezernierenden Zellen, selbst der Stielzellen, Tröpfchen auftreten, die man als Sekret deuten kann: allerdings weiß man nicht, inwieweit dies mit Recht geschieht. TSCHIRCH, der auch hier eine subkutikuläre Resinogenschicht annimmt, meint sogar nachgewiesen zu haben, daß diese Tröpfchen von dem subkutikulären Sekret verschieden sind.

Heute ist es schwer, über die Tragweite der wichtigen Untersuchungen TSCHIRCHS⁸⁾ ein abschließendes Urteil zu fällen. In der Voraussetzung, daß die Membranen der sezernierenden Zellen für die Sekrete nicht permeabel seien, stimme ich mit TSCHIRCH nicht überein. SCHWABACH hat übrigens experimentell gezeigt, daß sich ätherische Öle durch wasserdurchtränkte Membranen hindurchpressen lassen; man kann ferner an die interessanten Versuche von SCHMIDT⁹⁾ über den Durchtritt fetter Öle durch Membranen lebender Zellen denken. Aber dieses beweist gar nichts für die Genesis der Sekrete, und ich halte TSCHIRCHS Feststellung, daß das Sekret in gewissen Membranschichten zuerst sichtbar zu werden pflegt, für sehr bedeutungsvoll. Wenn es sich auch kaum angeben läßt, wo die weitere Forschung über Sekretbildung einzusetzen haben wird, wird man jetzt schon dessen eingedenk

1) A. BÉCHERAZ, Arch. Pharm., Bd. CXXXI, p. 653 (1893); Bot. Centr., Bd. LX, p. 20 (1894); Mitteil. naturforsch. Ges. Bern, 1893, p. 74. — 2) S. Ann. 2, p. 628. — 3) TSCHIRCH, Bot. Centr., Bd. LXVIII, p. 212 (1896). — 4) E. SCHWABACH, Ber. bot. Ges., Bd. XVII, p. 291 (1899); Bd. XVIII, p. 417 (1900). — 5) TSCHIRCH, Harze, p. 356, Anm. (1900); Ber. bot. Ges., Bd. XIX, p. 25 (1901). Vgl. jedoch HELLER, Flora 1904, p. 30. — 6) F. HÖHLKE, Beihefte Bot. Centr., Bd. XI, p. 8 (1902). — 7) METTENIUS, Filices hort. bot. Lipsiens., 1856, p. 92; SCHACHT, Jahrb. wiss. Bot., Bd. III, p. 352 (1863). — 8) Zusammenfassung derselben in „Festschrift für Schwendener“, 1899, p. 464 und TSCHIRCH, Die Harze (1900), p. 354. — 9) R. H. SCHMIDT, Flora, 1891.

sein müssen, daß möglicherweise chemische Wirkungen, vom Protoplasma ausgehend, in allen Wandschichten entfaltet werden, daß katalytische Wirkungen mannigfacher Art im Spiele sind und daß die unbekannten Bildungsmaterialien der Sekrete sowohl in den Membransubstanzen selbst, als auch in Stoffen, die vom Cytoplasma aus in die Membran eindringen, geboten sein können. In physiologischer Hinsicht sind gewisse Beziehungen der Harzbildung und Gummibildung nicht zu verkennen. Beiderlei Prozesse treten vikariierend auf bei den trachealen Verschlüssen in Wund- und Kernholz [TSCHIRCH und WILL¹⁾], meist handelt es sich um „Bassorin“, oft auch um Harz; man kann nach TSCHIRCH ebenso wohl eine „bassorinogene“ Schicht wie eine Resinogenschicht beobachten. Von einschlägigem Interesse sind auch die pathologischen Harzproduktionen in den Harzzellen, die von NOTTBERG und TSCHIRCH²⁾ studiert wurden. Hier sind Harzgänge (bei *Tuga canadensis*) nicht vorhanden; die Gallen bestehen aus pathologischem Wundparenchym, dessen Matrix das Cambium ist und welches als Tracheidalparenchym ausgebildet ist. Das Sekret wird in den Parenchymzellen nach Art des Özellsekretes formiert und die Resinogenschicht kleidet die Zellwand rings aus. Sind die ganzen Zellen mit Harz erfüllt, so verschwinden die Zellmembranen selbst, zunächst die sog. „Interzellulärsubstanz“. Daß die Membranen in Harz übergehen, ist zweifelhaft; es macht die Resorption der Zellhäute nach TSCHIRCH eher den Eindruck einer sekundären Begleiterscheinung. Von physiologischem Interesse ist die Beobachtung von NOTTBERG, daß nach Verwundungen, z. B. im Holze von *Abies pectinata*, in der Umgebung der Wunde eine übernormale Vermehrung der Sekretbehälter erfolgt, ja sogar solche an Orten angelegt werden, wo sie normal nicht anzutreffen sind. Nach TSCHIRCH dürften *Toluifera* und *Syrax* normal in der sekundären Rinde keine Sekretbehälter führen. Die von MÖLLER³⁾ studierte Sekretbildung in der Rinde von *Liquidambar* bietet ein sehr schönes Beispiel von einer rein pathologischen, durch Verwundungsreize veranlaßten Produktion von Sekreten. Den Harzfluß der Abietineen studierten zuletzt TSCHIRCH und FABER⁴⁾. Man hat nach TSCHIRCH beim sog. Harzfluß überall den primär aus den normalen Sekretbehältern stammenden Sekreterguß zu unterscheiden von dem sekundären eigentlichen Harzfluß, welcher durch die abnorm reichlich im Wundholz gebildeten Sekretbehälter geliefert wird.

Aus dem Gesagten ergibt sich auch die Richtigkeit des biologischen Gesichtspunktes, Sekrete unter Umständen als Wundschutzmittel anzusehen, was DE VRIES⁵⁾ näher ausgeführt hat.

§ 2.

Zur allgemeinen Biochemie der Sekrete.

Die von den Sekretzellen produzierten Ausscheidungen fallen im allgemeinen mit den landläufigen Begriffen: „ätherisches Öl“, „Harz“

1) TSCHIRCH u. A. WILL, Arch. Pharm., Bd. CCXXXVII, p. 369 (1899). Die Bildung des Gummis in den Sekretgängen der Sterculiaceen: L. MANGIN, Compt. rend., Tome CXXV, p. 725 (1897). — 2) NOTTBERG l. c.; TSCHIRCH, Harze, p. 393. — 3) J. MÖLLER, Zeitschr. österr. Apothek.-Ver., 1894, No. 29; 1896, p. 113. — 4) TSCHIRCH u. E. FABER, Arch. Pharm., Bd. CCXXXIX, p. 249 (1901). Über die Schwarzföhre ferner J. MÖLLER, Just bot. Jahresber., 1878, Bd. II, p. 1183; TSCHIRCH, Flora, Bd. XCIII, p. 179 (1904). — 5) H. DE VRIES, Maandblad voor Naturwet., Bd. X, No. 5 (1890).

zusammen, Begriffe, die viel zu unbestimmt sind, um eine strenger wissenschaftliche Anwendung zuzulassen. Die Sekrete sind, wenigstens sofort nach der Produktion, stets Flüssigkeiten, welche meist komplizierte Gemenge verschiedener Flüssigkeiten, in welchen zahlreiche feste Stoffe gelöst vorkommen, darstellen. Das Lösungsmittel läßt sich durch Anwendung höherer Temperatur beseitigen (ätherisches, flüchtiges Öl), worauf ein fester Rückstand verbleibt, an dessen Zusammensetzung die amorphen sog. Harzstoffe hervorragenden Anteil nehmen. Die Quantität dieses festen Rückstandes kann sehr gering sein, wie bei vielen Hautdrüsensekreten, oder sehr bedeutend, wie im balsamartigen Inhalte der Coniferenharzgänge. Durch langsames Verdunsten der flüchtigen Stoffe kann auch häufig das natürlich vorkommende Sekret feste amorphe oder kristallinische Massen darstellen. Die Menge der vorhandenen festen Stoffe läßt sich kaum sicher bestimmen, weil beim Eintrocknen durch Polymerisations- oder Oxydationsvorgänge ein Teil des Lösungsmittels in feste Substanzen übergehen kann („Verharzen“ ätherischer Öle). Beim ruhigen Stehen scheiden viele Sekrete kristallinische Niederschläge aus („Stearopten“). Die flüchtigen Sekretbestandteile haben oft intensiven Geruch.

Die Farbe der Sekrete ist meist leicht gelb, in dicker Schicht hochgelb. Von Interesse ist der blaue Farbstoff einiger Compositenöle („Azulen“: *Anthemis*, *Matricaria*, *Achillea*), aber auch des *Asa foetida*-Öles: ein leicht veränderliches Pigment¹⁾. Die spektroskopischen Eigenschaften von ätherischen Ölen prüfte TICHOMIROW²⁾; sie dürften nicht ohne Wichtigkeit sein.

Das spezifische Gewicht der Sekrete läßt sich wegen Stearoptenausscheidung häufig nur für einzelne Fraktionen (ätherisches Öl, Harz) gesondert bestimmen. Die Dichte der ätherischen Öle ist bei 15° 0,86 bis 1,18, meist unter 1³⁾. Bei den Harzen bewegen sich die Dichtezahlen von 1,08 bis 1,23, wie z. B. aus den Zahlen von HAGER⁴⁾ hervorgeht. Die Löslichkeit der Sekrete ist für Wasser am geringsten, worin sich die meisten Sekretstoffe gar nicht lösen, für Alkohol wechselnd, was zur Charakteristik pflanzlicher ätherischer Öle benutzbar ist, indem sich manche Öle in jedem Verhältnisse mit Alkohol mischen, andere sich mehr oder weniger stark mit Alkohol trüben [HAGER, WAEBER⁵⁾]. In Äther, Benzol etc. lösen sich die meisten Sekretstoffe leicht.

In der Regel sind die Sekrete oder deren Lösungen optisch aktiv, was nicht nur als praktisch wichtiger Behelf bei der Untersuchung dienen kann, sondern auch mit Vorteil bei biochemischen Arbeiten als Hilfsmittel Verwendung findet, da sich Änderungen in der Zusammensetzung der Sekrete auf diesem Wege nachweisen lassen. In den Sekreten sind außerordentlich viele optisch aktive Substanzen des verschiedensten Drehungsvermögens enthalten. Hierzu sind u. a. Angaben von FLÜCKIGER und SYMES⁶⁾ zu vergleichen. Auch das refraktrometrische Verhalten der Sekrete beansprucht hohe Beachtung, für exaktwissen-

1) Über dessen Spektrum: R. HOCK, Arch. Pharm., Bd. CCXXI, p. 17 (1883). — 2) W. A. TICHOMIROW, Chem. Centr., 1888, Bd. II, p. 1437. — 3) Vgl. die Tabelle in WAGNERS Jahresber. techn. Chem., 1887, p. 796; SYMES, Just bot. Jahresber., 1879, Bd. I, p. 367. — 4) H. HAGER, Pharm. journ. Tr. (3), Vol. X, p. 287 (1879); O. SCHREINER u. DOWNER, Chem. Centr., 1902, Bd. I, p. 43. — 5) H. HAGER, Zeitschr. analyt. Chem., Bd. XXII, p. 283 (1883); N. WAEBER, Pharm. Zeitschr. Rußl., Bd. XXV (1886), No. 26. — 6) F. A. FLÜCKIGER, Arch. Pharm., Bd. CCX, p. 193 (1877); C. SYMES, Just Jahresber., 1879, Bd. I, p. 367.

schaftliche Untersuchungen wohl noch mehr als die polarimetrische Untersuchung, weil man mit sehr kleinen Substanzmengen auskommt und auch mikroskopisch Identifizierungen oder Konstatierung von chemischen Veränderungen vornehmen kann. Tabellarische Angaben über die Brechungsexponenten käuflicher ätherischer Öle sind bei BORNEMANN¹⁾ einzusehen. Der Brechungsindex pflegt hoch zu sein, meist 1,46 bis 1,5.

Da in den Sekreten zahlreiche ungesättigte Kohlenstoffverbindungen auftreten, ist auch das Jodadditionsvermögen (Jodzahl) zu berücksichtigen. Doch hat hier die HÜBLsche Methode noch viel weniger Eingang gefunden als anderwärts. Einschlägige Daten lieferten DAVIES, SANGLE-FERRIER und CUNIASSE²⁾. Manche ätherischen Öle (Terpentinöl u. a.) explodieren mit Jod. Die „Methylzahl“ scheint für die ätherischen Öle nach den Untersuchungen von BENEDIKT und GRÜSSNER³⁾ Bedeutung zu haben. Ebenso die „Säurezahl“ und „Esterzahl“, da eine große Zahl verseifbarer Ester in den Sekreten vorkommt; hierüber die Arbeiten aus dem Institut TSCHIRCH über Harze, ferner DIETERICH u. a. Autoren⁴⁾, zur „kalten Verseifung“ die Angaben von HENRIQUES⁵⁾.

Quantitative Methoden zur Bestimmung der Sekretmengen existieren kaum. Für die einzelnen Fraktionen, die man bei Destillation unter verschiedenen Temperaturen erhält, gelten die Vorschriften, welche für die darin enthaltenen Substanzen maßgebend sind. BENEDIKT und STRACHE⁶⁾ haben noch Methoden zur Bestimmung der „Carbonylzahl“ (mit Phenylhydrazin) mitgeteilt.

Qualitative Erkennungsmerkmale, besonders in mikrochemischer Hinsicht, sind für die Sekretstoffe im allgemeinen kaum anzugeben. Alkanna, Osmiumsäure werden zur Differentialdiagnose nur mit großer Vorsicht anzuwenden sein. PERROT⁷⁾ verwendete „Violet de Paris“ als Reagens auf flüchtige Öle, welches den Fetten keine Färbung erteilen soll. Nach MESNARD⁸⁾ bilden ätherische Öle nach Behandlung der Schnitte mit HCl-Dämpfen Tropfen, fette Öle aber nicht. AgNO₃ läßt sich nach GLADDING⁹⁾ zur Trennung von Fetten und Harzen benutzen, indem harzsaures Ag in Äther löslich ist, fettsaures Ag aber nicht. Farbenreaktionen (Phloroglucin + HCl u. a.) lassen sich öfters verwenden (Eugenol, Anethol u. a. Phenole und Säuren) [CZAPEK¹⁰⁾]. Auf Aldehyde kann man mit Fuchsin + NaHSO₃ reagieren; auch Schwefelreaktionen sind hier und da zu berücksichtigen etc.

Die bisherige chemische Erforschung der Sekrete hat gelehrt, daß in einzelnen Fällen darin aliphatische Stoffe prävalieren, wie in Ruta, Anthemis nobilis; man kennt aus Sekreten aliphatische Kohlenwasserstoffe. Alkohole, Ketone, Aldehyde, Säuren. Ein Teil dieser Stoffe ist merkwürdig, weil dieselben leicht in alicyclische und aromatische Verbindungen überzuführen sind. Es ist sodann eine große Reihe von Benzolderivaten: Phenole, Säuren, Aldehyde und Alkohole, als Sekret-

1) G. BORNEMANN, Die flüchtigen Öle, (1891), p. 82. — 2) R. H. DAVIES, Chem. Centr., 1889, Bd. I, p. 757; SANGLE-FERRIERE u. L. CUNIASSE, Journ. pharm. chim. (6), Tome XVII, p. 169 (1903). — 3) R. BENEDIKT u. A. GRÜSSNER, Chem.-Ztg., Bd. XIII, p. 872, 1087 (1889). — 4) TSCHIRCH, Harze 1900; K. DIETERICH, ibid. u. Pharm. Centralhalle, Bd. XL, No. 28 (1899). — 5) R. HENRIQUES, Zeitschr. angew. Chem., 1897, p. 398. — 6) R. BENEDIKT u. H. STRACHE, Monatshefte Chem., Bd. XIV, p. 270 (1893). — 7) PERROT, Chem. Centr., 1891, Bd. I, p. 1091. — 8) E. MESNARD, Compt. rend., Tome CXV, p. 892 (1892). — 9) TH. S. GLADDING, Ber. chem. Ges., Bd. XV, p. 965 (1882). — 10) F. CZAPEK, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXVII, p. 151 (1899).

bestandteile bekannt, und eine außerordentlich wichtige Rolle spielen bei den Sekreten die als Terpene bekannten Derivate von hydrierten Cymolen, welche ganz vorherrschend verbreitet sind. Viele andere Sekretbestandteile sind kompliziert aufgebaute, feste, kristallisierende Verbindungen von Säurecharakter: Harzsäuren. Davon scheinen viele mit Phytosterinen in gewissen chemischen Beziehungen zu stehen. TSCHIRCH hat nachgewiesen, daß Ester aromatischer Säuren (Benzoesäure, Zimtsäure u. a.) mit alkoholartigen Harzbestandteilen: „Resinolen“ eine bedeutende Rolle bei der Zusammensetzung von Sekreten spielen. Ein Teil der Resinole hat gerbstoffähnlichen Charakter und wurde als Gruppe der „Resinotannole“ zusammengefaßt. Die Resinolester nennt TSCHIRCH „Resine“. Die Harzsäuren faßt TSCHIRCH als „Resinolsäuren“ zusammen, die indifferenten, unverseifbaren, in Alkali unlöslichen Sekretstoffe nennt er „Resene“. Analysen von ätherischen Ölen, Harzen wurden schon in älterer Zeit vielfach angestellt, so von SAUSSURE, DUMAS, WÖHLER, KANE¹⁾ und anderen Chemikern. In der Regel sind die Sekrete Gemische sehr sauerstoffarmer Substanzen; Kohlenwasserstoffe sind darunter weit verbreitet. Unter den Sekretstoffen finden sich die C-reichsten Verbindungen des Pflanzenkörpers (80 und mehr Proz. C). Insofern mag die Bildung dieser Stoffe als Teilerscheinung der physiologischen Abgabe des verarbeiteten Kohlenstoffes aufgefaßt werden. Da es sich um Übergang aliphatischer in aromatische C-Verbindungen handelt, ist beträchtliche Wärmeentwicklung, also Energieverlust mit diesen Umwandlungen verbunden, worauf BERTHELOT und RECOURA²⁾ aufmerksam gemacht haben. Handelt es sich um flüchtige Hautdrüsensekrete, so geht der Kohlenstoff tatsächlich in Form von Exkret ab; in anderen Fällen wird er in peripheren, zur Abstoßung bestimmten Geweben in kompendiöser Form eliminiert. Im allgemeinen sind solche kohlenstoffreiche Sekrete um so massenhafter gebildet, je größer die Assimilationsintensität ist; Schattenpflanzen bilden nie so reichlich Sekrete, wie Sonnenpflanzen, und bekannt ist der Reichtum von flüchtigen Ölen und Harzen in der xerophytischen Mediterranflora und bei tropischen Gewächsen.

Die chemischen Vorgänge, die bei Bildung der Sekrete in Frage kommen, sind, soweit sie derzeit überhaupt zur Diskussion gestellt werden können, bei der Besprechung der einzelnen Sekretstoffgruppen behandelt; allgemeines läßt sich hierüber nicht sagen. Schon in älterer Zeit wurde vielfach an einen Zusammenhang mit „Gerbstoffen“ gedacht; auch HECKEL und SCHLAGDENHAUFFEN³⁾ haben sich mit dieser Eventualität befaßt. TSCHIRCH berichtet vielfach über Beobachtungen, die reichliches Vorkommen von Phloroglucin in den Sekretbehältern und in deren Umgebung betreffen. Dies braucht aber noch keinen genetischen Zusammenhang zu bedeuten, wiewohl zugestanden werden kann, daß Phloroglucin als chemisches Bindeglied zahlreicher aliphatischer und aromatischer Pflanzenstoffe angesehen werden mag. Gänzlich haltlos waren wohl die früheren Vorstellungen [hierzu auch MER⁴⁾] über Übergang von Stärke und Cellulose in Harz; sie basierten nur auf mikro-

1) TH. DE SAUSSURE, Schweigg. Journ., Bd. XXVIII, p. 389, 403; Bd. XXIX, p. 165 (1820); DUMAS, Pogg. Ann., Bd. XXIX, p. 85 (1833); BOUSSINGAULT, Chemie u. ihre Beziehungen zur Landwirtschaft, Bd. I, p. 217. — 2) BERTHELOT u. RECOURA, Compt. rend., Tome CV, p. 141 (1887). — 3) E. HECKEL u. F. SCHLAGDENHAUFFEN, Compt. rend., Tome CXIV, p. 1291. — 4) E. MER, Compt. rend., Tome CIV, p. 525 (1887).

skopischen Befunden. Erwähnt sei schließlich die interessante chemische Beziehung, die sich mitunter zwischen gleichzeitig in demselben Sekrete vorkommenden Stoffen, oder mit Stoffen, die diffus in der betreffenden Pflanze verbreitet sind, oder auch mit Stoffen verwandter Pflanzen ergibt. Zum Teil sind die chemischen Verbindungen in Sekreten Reduktions- und Oxydationsstufen von bestimmten Substanzen. CIAMICIAN hat auf die Beziehungen des Apigenins zum Apiol im Apiumfruchtsöl aufmerksam gemacht und andere Fälle mehr.

Die ökologische Bedeutung der Sekretstoffe, welche zuletzt in einer Zusammenstellung von DETTE¹⁾ größtenteils behandelt wurde, kann hier nur ganz kurz berührt werden. Daß die von Blüten produzierten Riechstoffe bei den Insektenbesuchen anlockende Agentien sind, wird neben der Wirkung der Blütenfarbe meist angenommen. PRIANISCHNIKOW²⁾ hat die Einflüsse geprüft, welche auf den Blütenduft verstärkend und vermindern wirken. MESNARD³⁾ lenkte auf den Einfluß des Lichtes die Aufmerksamkeit. Zur Messung der Intensität der Riechstoffproduktion bediente sich dieser Forscher des Leuchtens von Phosphor als Reagens. Da es nach PASSY⁴⁾ gelingt, durch Behandlung der Blüten mit passend konzentriert gewählten. Salzlösungen, die Duftstoffe durch Osmose zu gewinnen, und man durch Ätherausschüttelung die Substanzen aus den Salzlösungen rein erhalten kann, wäre auch diese Methode bei einschlägigen Untersuchungen in Betracht zu ziehen. Hinsichtlich der Blütensekrete sei auch noch auf die Untersuchungen von REGEL, BLONDEL und DAMMER⁵⁾ verwiesen. Daß, wie JACQUEMIN⁶⁾ annahm, die Blütenriechstoffe in den Blättern entstehen, und nicht lokal in den Blüten gebildet werden, kann nicht als hinreichend begründet angesehen werden. TYNDALL⁷⁾ brachte die Produktion flüchtiger Sekrete in geistvoller Weise mit der hierdurch bedeutend verringerten Diathermanität der umgebenden Luft in Zusammenhang; nach dieser Hypothese wäre die Produktion rasch verdunstender Sekrete als eine Art Wärmeschutzmittel in trockenen heißen Klimaten anzusehen. Es haben jedoch nur wenige Forscher auf botanischer Seite sich der Ansicht angeschlossen, daß in dieser Wirkung eine hohe ökologische Bedeutung der Produktion ätherischer Öle zu erblicken sei; wie es scheint, ist diese Vorsicht berechtigt⁸⁾. Eine ältere, in neuerer Zeit durch DIXON⁹⁾ wieder zur Geltung gebrachte Meinung stellt eine Transpirationsverminderung als Wirkung ätherischer Öle in den Vordergrund; die Versuche DIXONS lassen aber auch andere Deutungen zu, weil die Transpirationshemmung durch die Öldämpfe anscheinend nie ganz ohne Schädigung der Blätter zu erzielen ist. Andere Forscher endlich, wie STAHL und DETTE, halten die ätherischen Öle für wirksame Schutzmittel der Pflanzen gegen pflanzenfressende Tiere, was aber ebenfalls nicht ohne Widerspruch geblieben ist¹⁰⁾. Wie schon lange bekannt, sind die ätherischen Öle starke Gifte für höhere Pflanzen sowohl als für

1) C. DETTE, Flora 1893, p. 147. — 2) J. PRIANISCHNIKOW, Just bot. Jahresber., 1878, Bd. I, p. 602. — 3) E. MESNARD, Rev. gén. bot., Tome VI, p. 97 (1894); Compt. rend., Tome CXXII, p. 491 (1896); Rev. gén. bot., Tome VIII, p. 129 (1896). — 4) J. PASSY, Compt. rend., Tome CXXIV, p. 783 (1897). — 5) R. REGEL, Bot. Centr., Bd. XLV, p. 343 (1891); Act. hort. Petropol., Vol. XI, p. 345 (1892); R. BLONDEL, Bull. soc. bot., Tome XXXVI, p. 107 (1889); U. DAMMER, Just bot. Jahresber., 1892, Bd. I, p. 453. — 6) G. JACQUEMIN, Compt. rend., Tome CXXV, p. 114 (1897). — 7) TYNDALL, Die Wärme (1867), p. 408. — 8) Vgl. die Literaturangaben bei DETTE, l. c. — 9) DIXON, Bot. Centr., Bd. LXXVI, p. 137 (1898). — 10) Vgl. HABERLANDT, Physiol. Pflanzenanatom., 3. Aufl., p. 453 (1904).

Bakterien und Pilze. Für Bakterien und Pilze lieferte BOKORNY¹⁾ eine größere Reihe von Beobachtungen über die Toxizität verschiedener ätherischer Öle und stellte unter anderem fest, daß Terpentinöl noch in einer Konzentration von 1:50 000 wirksam ist, Cymol schwächer. Über die toxischen Wirkungen des Kampfers teilte BURGERSTEIN²⁾ Einzelheiten mit. Die ältere Literatur über Schädigung von Phanerogamen durch Dämpfe ätherischer Öle findet sich in einer Arbeit von HELLER³⁾ zitiert. HELLER erbrachte auch den Nachweis, daß die ätherischen Öle durch die Gaswege in die Pflanzen eindringen, von den wasserimbibierten Zellmembranen aufgenommen werden und in das Zellinnere gelangen. Selbst die Cuticula vermag das Eindringen der Öldämpfe nicht ganz zu verhindern. Die Aufnahme gelöster Harze in lebende Zellen festzustellen, gelang HELLER nicht. Beachtenswert ist die Angabe, daß ölproduzierende Pflanzen gegen ihr eigenes Öl resistenter sind als fremde Pflanzen. Die Giftwirkung der einzelnen in den Sekreten enthaltenen Substanzen nimmt nach VANDEVELDE⁴⁾ zu von den Alkoholen und Estern zu den Terpenen, Ketonen, Aldehyden und Phenolen. Im Tierkörper pflegen die terpenartigen Pflanzensekretstoffe unter geringeren Veränderungen wieder ausgeschieden zu werden. Terpenkohlenwasserstoffe werden hydroxyliert und als Terpenol-Glykuronsäureester mit dem Harn ausgeschieden⁵⁾.

Bei der komplizierten Zusammensetzung der Drüsensekrete liegt der Gedanke nahe, daß die einzelnen Bestandteile miteinander in genetischer Beziehung stehen dürften und somit die Art der quantitativen und qualitativen Zusammensetzung in verschiedenen Entwicklungsstadien der Pflanze in bestimmter Weise verschieden ist. Experimentelle Studien auf diesem Gebiete besitzen wir derzeit nur von CHARABOT und dessen Mitarbeitern⁶⁾, welche für eine Reihe von Pflanzen in verschiedenen Lebensperioden den Gehalt der ätherischen Öle an Alkoholen, Estern und Säure untersuchten. Allerdings scheinen die angewendeten Methoden noch einer Verbesserung fähig zu sein, und insbesondere dürfte die CHARABOTSche Trennungsmethode von Estern und Alkoholen mit 50-proz. Natriumalicylat nicht für alle Fälle genügend sichere Resultate liefern [DARZENS und ARMINGEAT⁷⁾]. CHARABOT untersuchte die Zusammensetzung des Öles der Bergamotte während der Fruchtreife, ferner Lavandula, Mentha piperita, die Orangenblätter, Artemisia Absinthium und Pelargonium. In den ersten Entwicklungsstadien pflegen nach CHARABOT die Alkohole zu überwiegen, dann folgt Esterbildung, durch Wasserabspaltung Bildung von Terpenen, endlich tritt in den assimilierenden

1) TH. BOKORNY, Kochs Jahresber. Gärungsorg., 1898, p. 116; Pflüg. Arch., Bd. LXXII, p. 555 (1899). — 2) A. BURGERSTEIN, Verhandl. zool. bot. Ges. Wien, 1884. — 3) A. HELLER, Flora 1904, p. 1. — 4) A. J. VANDEVELDE, Chem. Centr., 1900, Bd. I, p. 481; 1901, Bd. II, p. 440. — 5) Vgl. hierzu SCHMIEDEBERG u. MEYER, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. III, p. 422; E. FROMM u. H. HILDEBRANDT, ibid., Bd. XXXIII, p. 579; FROMM u. CLEMENS, ibid., Bd. XXXIV, p. 385; HILDEBRANDT, ibid., Bd. XXXVI, p. 441, 452; Bd. XXXVII (1902). — 6) E. CHARABOT u. A. HÉBERT, Compt. rend., Tome CXXIX, p. 728 (1899); ibid., Tome CXXX, p. 257 (1900) u. 518, 923; Bull. soc. chim (3), Tome XXIII, p. 189 (1900); Ann. chim. phys. (7), Tome XXI, p. 207 (1900); Compt. rend., Tome CXXXII, p. 159; Tome CXXXIII, p. 390 (1901); Bull. soc. chim. (3), Tome XXV, p. 884 (1901) u. 955; Compt. rend., Tome CXXXIV, p. 181 (1902); Tome CXXXVI, p. 1467, 1678 (1903); Bull. soc. chim. (3), Tome XXIX, p. 838 (1903); Compt. rend., Tome CXXXVIII, p. 380 (1904); CHARABOT u. G. LALOUE, ibid., p. 1513; CHARABOT u. HÉBERT, Ann. chim. phys. (8), Tome I, p. 362 (1904); Compt. rend., Tome CXXXIX, p. 608, 928 (1904); Tome CXL, p. 667 (1905). — 7) G. DARZENS u. P. ARMINGEAT, Bull. soc. chim. (3), Tome XXV, p. 1053 (1901).

Organen nach Aufhören der lebhaftesten Assimilationstätigkeit ein Stadium ein, in welchem die Terpenalkohole in Aldehyde oder Ketone durch Oxydation übergehen. Für *Lavandula* fand CHARABOT:

Ätherisches Öl	D ₁₅	Drehg.	Säuregeh. 1000 ccm	Ester- gehalt Proz.	Drehung nach Verseifung Grad	freie Alkohole Proz.	Gesamt- alkohol Proz.
Pflanzen vor der							
Blütezeit	0,8849	—6,32	0,5241 g	36,6	—7,45	21,0	49,8
Blüh. Pflanzen	0,8854	—6,48	0,4716 „	40,4	—8,35	16,7	48,4
Abgebl. Pflanz.	0,8821	—6,50	0,3846 „	39,75	—9,10	18,9	50,25

Bei der Pfefferminze ist das Öl zum Anfange der Vegetation mentholreich, eine kleine Menge ist esterifiziert, Menthon ist nur wenig zugegen. Im Verlaufe der Entwicklung steigt die Mentholestermenge, und zwar findet diese Zunahme nur in den Blättern statt. Das Menthon nimmt während der Entwicklung, besonders zur Blütezeit, stetig zu. Bei *Citrus Aurantium* enthält das ätherische Öl aus den Blättern etwa 70 Proz. Linalool- und Geraniol-ester und 25—30 Proz. freie Alkohole, Limonen ist zum Beginn der Vegetation nur wenig zugegen. Bei der Blattentwicklung entstehen hier keine Ester, sondern es wird Limonen formiert. In den Blüten findet sich viel Limonen, wenig Alkohole, in den Fruchtschalen sind die genannten Alkohole fast verschwunden und das Limonen beträchtlich vermehrt. *Artemisia Absinthium* zeigte im Verlaufe der Vegetation starke Esterbildung von Thujol. Auch bei *Pelargonium* nimmt der Estergehalt stetig zu beim Reifen der Pflanze, das Menthon entsteht hier erst nach Passieren des Höhepunktes der Vegetation. Die Esterbildung dürfte nach den Ansichten von CHARABOT und HÉBERT durch eine enzymatisch katalysierte Säurewirkung auf die Alkohole zustande kommen, denn die Esterbildung erfolgt außerhalb der Pflanze langsamer. Übrigens werden die leicht esterifizierbaren Terpenalkohole auch in der Pflanze am ausgiebigsten verestert. Alle Einflüsse, die auf die Chlorophyllassimilation günstig wirken, begünstigen auch Bildung und Esterifizierung der Terpenalkohole. Bei Begießen des Bodens mit Salzwasser trat bei *Mentha* eine deutliche Hemmung auf die Ausbildung der Terpenverbindungen ein. Als Hauptstätte der Sekretstoffbildung darf man nach CHARABOT bei den von ihm untersuchten Pflanzen die Laubblätter ansehen. ROURE-BERTRAND¹⁾ fand im jungen Citrusblatt die lebhafteste Neubildung von ätherischem Öl. Die genannten Forscher haben übrigens noch nicht genügend Klarheit gegeben, inwieweit die Chlorophylltätigkeit an sich bei der Bildung der Sekretstoffe eine ausschlaggebende Rolle spielt, und inwieweit die Sekreterbildung während der ersten Entwicklungsstadien der Blätter vor Entfaltung der vollen Assimilationstätigkeit sich ihrem Maximum nähert. Bezüglich der Abgabe von Sekretstoffen an Blattstiele und Stamm differieren die Angaben. Bei *Citrus* (Mandarine) soll eine solche Wanderung wahrscheinlich sein, bei *Pelargonium* war dieselbe nicht sicherzustellen; daselbst sind auch die Blüten in der Tat geruchlos. Ebenso zeigt bei den Coniferen das Sekret zu verschiedenen Altersstadien der Organe wahrscheinlich verschiedene Zusammensetzung. Dies haben bereits die Untersuchungen von TRÖGER und BEUTIN²⁾ über die Bestandteile des Kiefernadelöls gezeigt.

¹⁾ ROURE-BERTRAND fils, Chem. Centr., 1904, Bd. I, p. 165. Nach CHARABOT u. HÉBERT (1905) sollen bei etiolierten Pflanzen von *Ocimum* Terpene verbraucht werden. — ²⁾ J. TRÖGER u. A. BEUTIN, Arch. Pharm., Bd. CCXLII, p. 521 (1904).

Erwähnt sei, daß die Wände der Sekretbehälter in der Regel ein ähnliches mikrochemisches Verhalten zeigen, wie es bei verkorkten Membranen gefunden wird [ZACHARIAS¹⁾]; es sei dahingestellt, ob diese Ähnlichkeit eine tatsächlich analoge chemische Beschaffenheit betrifft. Doch dürften die Sekreträume von Zellmembranen umgeben sein, welche für die Sekretstoffe nicht permeabel sind.

§ 3.

Die einzelnen in den Sekreten vorkommenden Stoffe: aliphatische Verbindungen.

Kohlenwasserstoffe. Das n-Heptan wurde durch THORPE²⁾ im Harzdestillate von *Pinus Sabiniana* Dougl. entdeckt, und durch VENABLE und RENARD³⁾ bestätigt. Nach BLASDALE⁴⁾ ist jedoch Heptan auch aus dem Sekrete von *Pinus Jeffreyi* und *Murrayana*, *Abies concolor* var. *Lowiana* und *Pseudotsuga taxifolia* zu erhalten. Es handelt sich um dasselbe Heptan $C_7H_{16} = CH_3 \cdot (CH_2)_5 \cdot CH_3$, welches im amerikanischen Petroleum gefunden wird. Der Entstehungsmodus dieses wahrscheinlich nativen Stoffwechselproduktes ist unbekannt. Hexadekan $C_{16}H_{34}$ ist wahrscheinlich im Stearopten des Rosenöls vorhanden. Pentadekan $C_{15}H_{32}$ wies ROMBURGH⁵⁾ bei *Kämpferia* nach.

Hentriakontan $C_{31}H_{64}$ wurde aus den Blättern von *Gymnema silvestre* R. Br. (Wachsüberzug?) von POWER und TUTIN⁶⁾ isoliert.

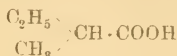
Alkohole der Fettreihe sind größtenteils als Ester in Sekreten zugegen, doch hat GUTHZEIT⁷⁾ Methylalkohol und Äthylalkohol in nicht ganz reifen Früchten von *Heracleum giganteum* in freiem Zustand gefunden; man kennt ferner sekundäre Alkohole: Methyl-n-heptylcarbinol und Methyl-n-nonylcarbinol vom Sekrete der *Ruta graveolens* [POWER und LEES⁸⁾]. Das Sekret der Ölbehälter der *Heracleum*-Früchte bietet eine reiche Ausbeute an Estern von Fettalkoholen, vorwiegend n-Hexyl- und n-Octylester der Essig-, Capronsäure und Buttersäure ähnlich ist es auch bei *Pastinaca* und *Anthriscus cerefolium* [ZINCKE, FRANCHIMONT, GUTHZEIT, MÖSLINGER⁹⁾]. Das Öl aus *Anthemis nobis* enthält Ester von n-Butylalkohol, Isoamylalkohol und Hexylalkohol [BLAISE¹⁰⁾]; der Hexylalkohol ist rechtsdrehend und ist ein n-β-Methylamylalkohol [ROMBURGH¹¹⁾]:



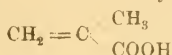
Essigsäure-Cerylester gab HESSE¹²⁾ von *Tagetes*-blüten an.

- 1) ZACHARIAS, Bot. Ztg., 1879, p. 633. — 2) T. E. THORPE, Lieb. Ann., Bd. CXCVIII, p. 364 (1879); Ber. chem. Ges., Bd. XII, p. 850, 575 (1879). — 3) F. P. VENABLE, Ber. chem. Ges., Bd. XIII, p. 1649 (1880); A. RENARD, Compt. rend., Tome XCI, p. 419 (1880). — 4) W. C. BLASDALE, Journ. Amer. chem. soc., Vol. XXIII, p. 162 (1901). — 5) VAN ROMBURGH, zit. Chem. Centr., 1903, Bd. I, p. 1086. — 6) F. B. POWER u. FR. TUTIN, Pharm. Jour., (4), Bd. XIX, p. 234 (1904); nach BURGESS und PAGE, Proceed. Chem. Soc., Vol. XX, p. 181 (1904) enthält Bergamottöl und Zitronenöl ein Octylen, C_8H_{16} . — 7) H. GUTHZEIT, Ber. chem. Ges., Bd. XII, p. 2016 (1879); Lieb. Ann., Bd. CXXL, p. 243; Just bot. Jahresber., 1879, Bd. I, p. 286. — 8) F. B. POWER u. F. H. LEES, Proc. chem. soc., Vol. XVIII, p. 192 (1902). — 9) Th. ZINCKE, Lieb. Ann., Bd. CLII, p. 1 (1869); Ber. chem. Ges., Bd. IV, p. 822 (1871); GUTHZEIT, Lieb. Ann., Bd. CLXXVII, p. 344 (1875); W. MÖSLINGER, Ber. chem. Ges., Bd. IX, p. 998 (1876); Lieb. Ann., Bd. CLXXXV, p. 26 (1877); J. VAN RENDE, Lieb. Ann., Bd. CLXVI, p. 80 (1873). — 10) E. BLAISE, Bull. soc. chim. (3), Tome XXIX, p. 327 (1903). — 11) P. VAN ROMBURGH, Rec. trav. chim. Pays-Ba., Tome V, p. 219 (1887). — 12) O. HESSE, Lieb. Ann., Bd. CCLXXVI, p. 87 (1893).

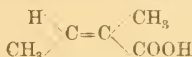
Fettsäuren der Essigsäurereihe und der Akrylsäurereihe sind in Sekreten als Ester sehr verbreitet, insbesondere Acetylerter gehören zu den häufigsten Befunden. Freie Buttersäure kennt man vom Sekrete der Feindrüsen [EHRENBERG¹⁾], Isobuttersäure vom Öl der Arnikablüten und der *Anthemis nobilis*. Valeriansäure, und zwar Methyläthyllessigsäure



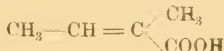
enthält das Sekret in den Früchten von *Angelica Archangelica* und von *Valeriana*. Normalnonylsäure oder Pelargonsäure wurde durch PLESS²⁾ bei *Pelargonium* entdeckt und ist bei *P. odoratissimum*, *roseum* W. und *capitatum* Ait. nachgewiesen. Übrigens kommen die meisten Fettsäuren bis $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_2$ in ätherischen Ölen als vereinzelte Befunde vor. Von ungesättigten Säuren ist beobachtet Methakrylsäure



bei *Anthemis nobilis* (BLAISE), ferner besonders α - β -Dimethylakrylsäure



oder Angelikasäure. Die letztere kennt man von einer Reihe Umbelliferen: *Angelica*, *Euryangium Sumbul*, ferner von *Anthemis nobilis*. Die isomere Methylcrotonsäure oder Tiglinsäure, die für *Anthemis* früher angegeben worden war:

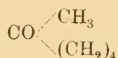


[KÖBIG, BEILSTEIN³⁾], konnte BLAISE nicht darin auffinden. Wahrscheinlich ist Angelikasäure bei *Anthemis Cotula* vorhanden [HURD, SLOCUM⁴⁾]. Von Oxysäuren sind als Befunde verzeichnet worden: Oxy-myristinsäure bei *Angelica Archangelica* [MÜLLER, NAUDIN⁵⁾], Oxy-pentadecylsäure bei *Angelica* (Wurzel) [CIAMICIAN und SILBER⁶⁾]. Cascarilinsäure ist nach THOMS⁷⁾ mit Undecylensäure nicht identisch.

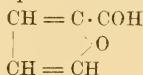
Aldehyde und Ketone der Fettreihe sind bisher nur in wenigen Fällen in Sekreten vorgefunden. Oktylaldehyd und Nonylaldehyd kommt in Zitronenöl vor: SODEN und ROJAHN⁸⁾; Nonylaldehyd wiesen WALBAUM und STEPHAN⁹⁾ auch im deutschen Rosenöl nach, Decylaldehyd in süßen Orangenschalen. Vom Edeltannenöl wird Decylaldehyd und Laurinaldehyd angegeben; in dem von einer Lauracee in Formosa stammenden „Appopin“öl soll sogar Formaldehyd vorkommen¹⁰⁾. Von ali-

1) A. EHRENBERG, Arch. Pharm., Bd. CCXXXI, p. 345 (1893). — 2) PLESS, Lieb. Ann., Bd. LIX, p. 54 (1846). — 3) KÖBIG, Lieb. Ann., Bd. CXCIV, p. 101; F. BEILSTEIN u. E. WIEGAND, Ber. chem. Ges., Bd. XVII, p. 2261; Bd. XVIII, p. 481 (1885). — 4) G. E. HURD, Amer. Journ. Pharm., Vol. LVII, p. 376 (1885); F. L. SLOCUM, ibid., p. 381. — 5) R. MÜLLER, Ber. chem. Ges., Bd. XIV, p. 2476 (1881); L. NAUDIN, Bull. soc. chim., Vol. XXXVII, p. 107 (1882). — 6) G. CIAMICIAN u. P. SILBER, Ber. chem. Ges., Bd. XXIX, p. 1811 (1896); F. GIORDANI, Gazz. chim. ital., Vol. XXVI (II), p. 315 (1896). — 7) H. THOMS, Chem. Centr., 1900, Bd. II, p. 574. — 8) H. v. SODEN u. W. ROJAHN, Ber. chem. Ges., Bd. XXXIV, p. 2809 (1901); BURGESS, Chem. Centr., 1901, Bd. II, p. 419, 1226. — 9) H. WALBAUM u. K. STEPHAN, Ber. chem. Ges., Bd. XXXIII, p. 2302 (1900) u. 2304. — 10) SCHIMMEL & Co., Geschäftsbericht, April 1904. Nachweis von Aldehyden und Ketonen in ätherischen Ölen: H. C. BURGESS, Chem. Centr., 1904, F.I. I, p. 1457.

phatischen Ketonen kennt man am längsten Methylonylketon als Hauptbestandteil des Öls von *Ruta graveolens* [HARBORDT, GORUP BESANEZ, CARETTE, MANNICH, POWER und andere¹⁾], daneben findet sich aber auch Methylheptylketon [THOMS, POWER, v. SODEN und HENLE²⁾], letzterer auch im Gewürznelkenöl. WATTS³⁾ fand Methylonylketon ferner in den Blättern von *Citrus Limetta*. Nach SCHIMMEL⁴⁾ soll auch der Riechstoff des Nelkenöls ein aliphatisches Keton sein, und zwar n-Amylmethylketon



Im Anschlusse an die aliphatischen Verbindungen sei das Furfurol

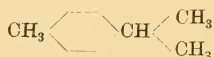


erwähnt, welches von SCHIMMEL⁵⁾ als Bestandteil des Nelkenöls und des Petitgrainöls beobachtet wurde. Vielleicht ist diese Substanz die Ursache des Nachdunkelns mancher ätherischer Öle.

§ 4.

Benzolderivate.

Kohlenwasserstoffe. Unter diesen ist besonders bemerkenswert das Cymol, eine in mehreren Labiaten: *Thymus officinalis*, *Serpyllum*, *Satureja officinalis*, *Origanum*, *Monarda punctata* L., in den Früchten von Umbelliferen: *Cuminum Cyminum*, *Ptychotis Ajowan*, *Cicuta virosa*, auch in *Eucalyptus globulus* und *Myristica officinalis* beobachtete Substanz der Zusammensetzung $\text{C}_{10}\text{H}_{14}$ ⁶⁾. Cymol muß, wie durch WIDMANN⁷⁾ Synthese aus p-Brom-Isopropylbenzol gezeigt wurde, das p-Methyl-Isopropylbenzol



sein; es ist der einzige nativ vorkommende gesättigte Benzolkohlenwasserstoff und wegen seiner Beziehungen zur Terpenklasse besonders wichtig. KEKULÉ⁸⁾ wies 1869 zuerst nach, daß Terpene bei der Einwirkung von Phosphorsulfid Cymol liefern. Die Identifizierung von Cymol geschieht nach WOLPIAN⁹⁾ durch Überführung in α -sulfoecymol-saures Baryum unter Darstellung des α -Sulfamides.

1) HARBORDT, Lieb. Ann., Bd. CXXIII, p. 293 (1862); GIESECKE, Zeitschr. Chem., Bd. XIII, p. 428 (1870); GORUP BESANEZ u. GRIMM, Lieb. Ann., Bd. CLVII, p. 275 (1871); CARETTE, Compt. rend., Tome CXXXI, p. 1225 (1900); Tome CXXXIV, p. 477 (1902); C. MANNICH, Ber. chem. Ges., Bd. XXXV, p. 2144 (1902); J. HOUBEN, ibid., p. 3587; POWER u. LEES, l. c. — 2) H. THOMS, Ber. pharm. Ges., Bd. XI, p. 3 (1901); POWER u. LEES, l. c.; H. v. SODEN u. K. HENLE, Chem. Centr., 1901, Bd. I, p. 1006; 1902, Bd. I, p. 256. — 3) F. WATTS, Chem. News, Vol. LIII, p. 107; Journ. chem. soc., 1886, Vol. I, p. 316. — 4) SCHIMMEL, Bericht, April 1897. — 5) SCHIMMEL, Chem. Centr., 1896, Bd. II, p. 978; 1902, Bd. II, p. 1208. — 6) Lit.: KOLBE, Lieb. Ann., Bd. CCX, p. 2; K. KRAUT, ibid., Bd. CXCH, p. 222 (1878); E. CZUMPELIK, Ber. chem. Ges., Bd. III, p. 481 (1870); H. MÜLLER, ibid., Bd. II, p. 130 (1869); GILDEMEISTER, Arch. Pharm., Bd. CCXXXIII, p. 174 (1895); SCHUMAN u. KREMERS, Chem. Centr., 1897, Bd. II, p. 42. — 7) O. WIDMANN, Ber. chem. Ges., Bd. XXIV, p. 439 (1891). — 8) A. KEKULÉ, Ber. chem. Ges., Bd. II, p. 121 (1869). — 9) L. J. WOLPIAN, Chem. Centr., 1896, Bd. I, p. 920.

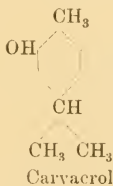
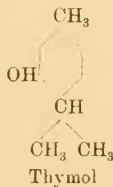
Styrol oder Vinylbenzol, C_8H_8 , ist bekannt aus dem Wundsekrete der Liquidambarrinde (Styraxbalsam des Handels): BONASTRE, SIMON¹⁾, worin es frei und als Zimtsäureester vorkommt [TSCHIRCH²⁾]. Styrol ist



Ob sein Vorkommen in der Sumatrabenzö [THEEGARTEN³⁾] nativ ist, ist zweifelhaft. An das Styrol knüpfen sich die berühmten Untersuchungen VAN T' HOFFS⁴⁾ über die Abhängigkeit der optischen Aktivität von der Konstitution.

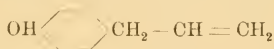
Naphtalin konnten v. SODEN und ROJAHN⁵⁾ in einem Nelkenstiöl und in Storaxrindenöl nachweisen.

Phenole: Von den gesättigten Phenolen sind zwei isomere Methyl-Isopropylphenole als pflanzliche Stoffwechselprodukte anzuführen, das Thymol und Carvacrol, die vorzüglich bei Labiaten und Umbelliferen beobachtet werden. Sehr reich an Thymol ist *Origanum floribundum* var. *cinereum* [BATTANDIER⁶⁾], ferner *Monarda punctata* L. [SCHUMANN und KREMERS⁷⁾], ferner *Thymus* [DOVERI, LALLEMAND⁸⁾], von Umbelliferen: *Ptychotis Ajowan* [STENHOUSE, MÜLLER⁹⁾]. Das isomere Carvacrol fand man bei *Origanum*, *Satureja*, *Thymus Serpyllum* *Monarda citridora*¹⁰⁾ und in *Carum Carvi*¹¹⁾. Die Konstitution beider Phenole ist:



Aus dem Ylang-Ylangöl gab DARZENS¹²⁾ Parakresolmethyläther sowie Acetylparakresol an.

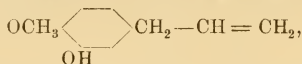
Die übrigen in Pflanzensekreten vorkommenden Phenole enthalten eine ungesättigte Seitenkette, häufig von 3 Gliedern, deren Konstitution im Vereine mit dem häufigen Vorkommen der Parastellung an den Aufbau des Tyrosins erinnert. p-Allylphenol oder Chavicol:



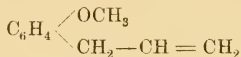
gab EIJKMAN¹³⁾ für frische Blätter von *Piper Betle* Miqu. an. BERTRAM

1) BONASTRE, Journ. pharm., Bd. XIII, p. 149 (1827); Bd. XVII, p. 338 (1831); J. E. SIMON, Lieb. Ann., Bd. XXXI, p. 265 (1839). — 2) TSCHIRCH, Harze, p. 204. — 3) A. THEEGARTEN, Ber. chem. Ges., Bd. VII, p. 727 (1874). — 4) J. H. VAN T' HOFF, Ber. chem. Ges., Bd. IX, p. 5 (1876). — 5) H. v. SODEN u. W. ROJAHN, Chem. Centr., 1902, Bd. II, p. 1117. — 6) BATTANDIER, Chem. Centr., 1903, Bd. I, p. 234. — 7) S. ANN. 6, p. 640. — 8) L. DOVERI, Ann. chim. phys. (3), Tome XX, p. 174 (1847); A. LALLEMAND, Lieb. Ann., Bd. CI, p. 119 (1857); LEMBERGER, Proc. Amer. Pharm. Assoc., 1882, p. 571. — 9) J. STENHOUSE, Lieb. Ann., Bd. XCVIII, p. 307 (1856); H. MÜLLER, Ber. chem. Ges., Bd. II, p. 130 (1869). — 10) J. W. BRANDEL, Chem. Centr., 1. Bd. II, p. 774. — 11) Lit.: E. JAHNS, Ber. chem. Ges., Bd. XV, p. 816 (1882); GILDEMEISTER, Arch. Pharm., Bd. CXXXIII, p. 174 (1895). — 12) DARZENS, Bull. soc. chim. (3), Tome XXXVII, p. 83 (1902). — 13) J. F. EIJKMAN, Ann. jard. Buitenzorg., Tome VII, p. 224 (1888); Ber. chem. Ges., Bd. XXII, p. 2736 (1889).

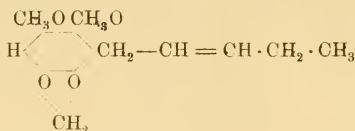
und GILDEMEISTER¹⁾ isolierten aus trockenen Blättern derselben Pflanze Methylchavicol oder (4)-Methoxy-3-Oxy-Allylbenzol:



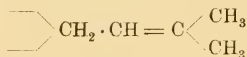
ein Isomeres zum Eugenol. Methylchavicol ist ferner angegeben von den Blättern der *Persea gratissima* und aus dem Basilicumöl von Reunion [SCHIMMEL²⁾]. BERTRAM und WALBAUM³⁾ halten auch das Esdragol aus *Artemisia Dracunculus* für identisch mit Methylchavicol, während GRIMAU⁴⁾ dieses Phenol für ein Isoanethol der Form



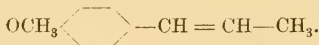
erklärte. Esdragol wird sodann für *Chaerophyllum sativum* angegeben [CHARABOT⁵⁾]. Dem Phenol aus „Matikoblättern“ des Handels (die nicht immer Piperblätter sein dürften) gaben FROMM und VAN EMSTER⁶⁾ die Konstitution:



oder unter Änderung der Seitenkette



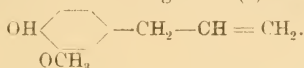
(Matikoäther). Das in verschiedenen Sekreten verbreitete Anethol ist p-Propenyl-Methoxyphenol



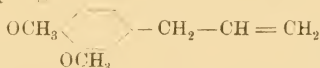
Es ist nachgewiesen in *Illicium*, in einer Reihe von Umbelliferen (*Pimpinella Anisum*, *Foeniculum*, *Anethum*), in *Artemisia Dracunculus*, und wohl auch sonst noch vorkommend⁷⁾. Eugenol, früher Nelkensäure genannt, 1827 durch BONASTRE⁸⁾ zuerst aus Gewürznelken isoliert, ist der phenolartige Hauptbestandteil der Sekrete vieler Pflanzen aus den Formenkreisen der Ranales und Myrtaceen; von Eugenolvorkommen bei Lauraceen sei er-

1) J. BERTRAM u. E. GILDEMEISTER, Journ. prakt. Chem., Bd. XXXIX, p. 349 (1889). — 2) SCHIMMEL, Bericht 1894; 1897, p. 7; Chem. Centr., 1900, Bd. I, p. 906. — 3) BERTRAM u. WALBAUM, Arch. Pharm., Bd. CCXXXV, p. 176 (1897). Synthese von Esdragol: TIFFENEAU, Compt. rend., Tome CXXXIX, p. 481. (1904). — 4) E. GRIMAU, Compt. rend., Tome CXVII, p. 1089 (1893); K. HELL u. GAAB, Ber. chem. Ges., Bd. XXIX, p. 344 (1896). Über Esdragol auch LAURENT, Journ. prakt. Chem., Bd. XXVII, p. 232 (1842). — 5) E. CHARABOT u. L. PILLET, Bull. soc. chim. (3), Tome XXI, p. 368 (1899). — 6) E. FROMM u. K. VAN EMSTER, Ber. chem. Ges., Bd. XXXV, p. 4347 (1902). — 7) Lit.: A. CAHOURE, Compt. rend., Tome XII, p. 1213 (1841); Ann. chim. phys. (3), Tome II, p. 274 (1841); PERKIN, Ber. chem. Ges., Bd. X, p. 2051; OSWALD, Arch. Pharm., Bd. CCXXXIX, p. 84 (1891); GRIMAU, Bull. soc. chim. (3), Tome XV, p. 778 (1896); BOUCHARDAT u. TARDY, Compt. rend., Tome CXXII, p. 198, 624 (1896); C. HELL, Journ. prakt. Chem., Bd. LI, p. 422; Bd. LII, p. 193 (1895). — 8) BONASTRE, Ann. chim. phys. (2), Tome XXXV, p. 274 (1827). Ferner DUMAS, ibid., Tome LIII, p. 164 (1833); LIEBIG, Pogg. Ann., Bd. XXXI, p. 526 (1834).

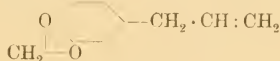
wähnt: *Cinnamomum zeylanicum* [Blätter¹⁾], *Cinn. Culiwavan* [Rinde: 4 Proz., SCHIMMEL²⁾], *Laurus nobilis* (Früchte), *Sassafrasrinde* [POWER und KLEBER³⁾]. Magnoliaceen: Früchte von *Illicium religiosum* [EIJKMAN⁴⁾]; ferner Winteranaceae: *Winterana Canella* L. [Rinde⁵⁾]; Myrtaceen: *Eugenia*, *Pimenta*; sodann in der Labiate *Ocimum Basilicum* [nach SCHIMMEL⁶⁾]; etwas Eugenol wurde auch im Rosenöl gefunden⁷⁾; aus den Blüten von *Dianthus caryophyllus* ist das daselbst offenbar vorkommende Eugenol meines Wissens noch nicht isoliert worden. Eugenol ist (3)-Methoxylparaallylphenol:



Die Konstitution seiner Seitenkette folgt aus den Untersuchungen von ERLÉNMEYER⁸⁾. Eugenol zeigt in reinem Zustande nicht den starken Nelkengeruch der betreffenden Sekrete. Es gibt eine violett blaue Reaktion mit Eisenchlorid und eine der Hadromalreaktion sehr ähnliche Farbenreaktion mit Phloroglucin-HCl. Es ist ein Reduktionsprodukt von Coniferylalkohol, von Vanillin, vielleicht auch von Hadromal⁹⁾. Zur Unterscheidung der Phenole der Allyl- und Propenylreihe (Allyl: $-\text{CH}_2 \cdot \text{CH} = \text{CH}_2$; Propenyl: $-\text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_3$) gab CHAPMAN¹⁰⁾ folgende Erkennungsprobe an: 1 ccm Substanz, 5 ccm Essigsäureanhydrid, 1 Tropfen konz. H_2SO_4 und etwas geschmolzenes Chlorzink geben bei Allylderivaten eine braune oder purpurrote Färbung, bei Propenylderivaten eine rosa rote, dann hellbraune Farbe. Hadromal ergab nur eine hellbraune Reaktion. Über quantitative Eugenolbestimmung sind die Angaben von UMNEY, THOMS, VERLEY und BÖLSING¹¹⁾ zu vergleichen. Methyleugenol ist anscheinend kein seltener Begleiter des Eugenol; es hat ebenfalls Nelkengeruch. Beobachtet wurde es bei *Andropogon* [Citronellöl: SCHIMMEL¹²⁾], in Maticoölsorten, in *Asarum europaeum* und *canadense* [PETERSEN, MITTMANN¹³⁾] im Parakotoöl, in *Pimenta* (*Myrcia*) *acris*, in *Cinnamomum*-arten. Methyleugenol hat die Konstitution:

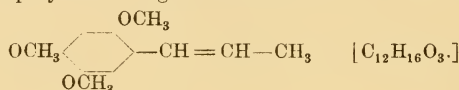


Im Nelkenöl wurde auch Acetegenol gefunden. Safrol oder Shikimol ist der dem Methyleugenol entsprechende Methylenäther:

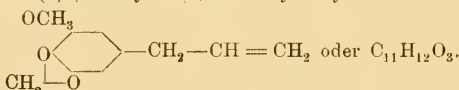


1) STENHOUSE, Lieb. Ann., Bd. XCV, p. 103 (1855). — 2) SCHIMMEL, Bericht 1897. — 3) F. B. POWER u. C. KLEBER, Chem. Centr., 1897, Bd. II, p. 42; POMERANZ, Monatsh. Chem., Bd. XI, p. 101 (1889). — 4) EIJKMAN, Rec. trav. chim., Tome IV, p. 32 (1885). — 5) WÖHLER, Journ. prakt. Chem., Bd. XXX, p. 252 (1843). — 6) SCHIMMEL, Chem. Centr., 1900, Bd. I, p. 906. — 7) H. VON SODEN u. W. TREFF, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVII, p. 1094 (1904). — 8) A. ERLÉNMEYER, Ber. chem. Ges., Bd. X, p. 628 (1877). Vgl. auch J. BOUGAULT, Compt. rend., Tome CXXX, p. 1766 (1900); Ann. chim. phys. (7), Tome XXV, p. 483 (1902). — 9) Vgl. CZAPEK, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXVII, p. 141 (1899). — 10) A. C. CHAPMAN, Chem. Centr., 1901, Bd. I, p. 205. — 11) UMNEY, Pharm. Journ. Tr., Vol. XXV (III), p. 950 (1895); THOMS, Ber. pharm. Ges., Bd. I, p. 283 (1891); A. VERLEY u. FR. BÖLSING, Ber. chem. Ges., Bd. XXXIV, p. 3359 (1901); THOMS, Verhandl. Naturforsch.-Vers. Kassel, 1903, Bd. II (1), p. 115. — 12) SCHIMMEL, Chem. Centr., 1898, Bd. II, p. 985. — 13) A. PETERSEN, Ber. chem. Ges., Bd. XXI, p. 1057 (1888); O. MITTMANN, Chem. Centr., 1889, Bd. II, p. 289; Arch. Pharm., Bd. CCXXVII, p. 529 (1889). Zur Chemie des Methyleugenols: KÖNIGKI, Diss. Tübingen, 1880; CH. MOUREU, Compt. rend., Tome CXXI, p. 721 (1895).

Man kennt dieses Phenol als Bestandteil der Sekrete einer Anzahl von Lauraceen, Magnoliaceen und Monimiaceen: Lauraceae: Sassafras, Camphora, Cinnamomum, Nectandra, Mespilodaphne, Beilschmiedia; Magnoliaceae: Illicium religiosum; Monimiaceae: Doryphora, Atherosperma [FLÜCKIGER¹⁾]. Endlich auch in Asarum arifolium Mich. [E. MILLER²⁾]. Nach KLEBER³⁾ besteht das aus der Sassafraswurzelrinde destillierte ätherische Öl zu 80 Proz. aus Safrol. Safrol, eine Flüssigkeit von eigentümlich aromatischem Geruche, gibt dieselbe Färbung mit Phloroglucin-HCl wie Hadronal. Die Konstitution der Substanz wurde durch EIJKMAN und POLECK⁴⁾ aufgeklärt. Bei der Oxydation von Safrol erhält man Piperonal. Asaron, ein bereits sehr lange bekannter Bestandteil des Sekretes von Asarum europaeum (nicht canadense), ist nach den Untersuchungen von RIZZA und BUTLEROW, WILL und GATTERMANN⁵⁾ ein Trimethoxyl-propenylbenzol folgender Konstitution:



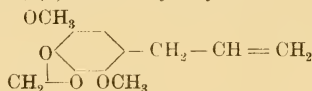
Die Substanz findet sich angeblich auch bei Acorus calamus und in den Blättern von Piper angustifolium [THOMS und BECKSTROEM⁶⁾]. Myristicin, ein schon von MULDER angegebener, durch SEMMLER⁷⁾ wiederentdeckter Bestandteil des Muskatnußöls, ist nach den Untersuchungen von THOMS⁸⁾ aufzufassen als (3,4)-Methylen-(5)-Methoxyl-Allylbenzol:



THOMS⁹⁾ entdeckte das Myristicin auch im französischen Petersilienöl.

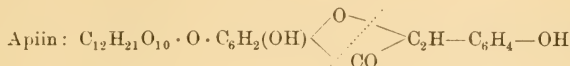
Das Myristicaöl enthält 22 Proz. Myristicin.

Das Apiol, ein nur von Petroselinum sativum und ostindischem Dillöl bekannter phenolartiger Sekretbestandteil, durch VONGERICHTEN¹⁰⁾ zuerst rein dargestellt, wurde durch die Arbeiten von CIAMICIAN und SILBER, sowie THOMS⁹⁾ in seiner Konstitution aufgeklärt. Die Substanz ist ein (3,4)-Methylen-(2,5)-Dimethoxy-Allylbenzol:



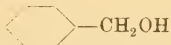
1) FLÜCKIGER, Chem. Centr., 1888, Bd. I, p. 249. — 2) E. R. MILLER, Arch. Pharm., Bd. CCXL, p. 371 (1902). — 3) C. KLEBER, Amer. Journ. Pharm., 1899, p. 27. — 4) EIJKMAN, Rec. trav. chim., 1885; POLECK, Ber. chem. Ges., Bd. XVII, p. 1940; Bd. XIX, p. 1094 (1886). Auch BRÜHL, ibid., Bd. XXI, p. 474 (1888); MOUREU, Compt. rend., Tome CXXII, p. 792 (1896). — 5) RIZZA u. BUTLEROW, Ber. chem. Ges., Bd. XX, p. 222 (1887); W. WILL, ibid., Bd. XXI, p. 614 (1888); L. GATTERMANN u. F. EGGERS, ibid., Bd. XXXII, p. 289 (1899). Auch EIJKMAN, ibid., Bd. XXII, p. 3172 (1889). — 6) H. THOMS u. R. BECKSTROEM, ibid., Bd. XXXIV, p. 1021 (1901); Bd. XXXV, p. 3187 (1902). — 7) F. W. SEMMLER, Ber. chem. Ges., Bd. XXIV, p. 3818 (1891); Bd. XXIII, p. 1803; FLÜCKIGER, Buchners Rep. Pharm., Bd. XXIV, p. 213 (1875). — 8) H. THOMS, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVI, p. 3446 (1903); Verhandl. Naturforsch. Vers. Kassel, 1903, Bd. II (1), p. 50; E. RIMINI, Gaz. chim. ital., Vol. XXXIV (II), p. 281 (1904). — 9) G. CIAMICIAN u. P. SILBER, Ber. chem. Ges., Bd. XXI, p. 1621 (1888); Bd. XXIII, p. 2283 (1890); Bd. XXIX, p. 1799 (1896); H. THOMS, ibid., Bd. XXXVI, p. 1714, 3451 (1903); Arch. Pharm., Bd. CCXLII, p. 328 (1904). — 10) VONGERICHTEN, Ber. chem. Ges., Bd. IX, p. 1477 (1876); Bd. XXXIII, p. 2905 (1900). Auch GINSBERG, Ber. chem. Ges., Bd. XXI, p. 1192 (1888).

Das Dill-Apiol ist nach THOMS¹⁾ verschieden und ist (3,4)-Methylen-(5,6)-Dimethoxy-Allylbenzol. Eine verdünnte alkoholische Apiollösung, mit Chlorwasser und etwas NH_3 versetzt, nimmt vorübergehend eine ziegelrote Färbung an: JORISSEN²⁾. VONGERICHTEN hat auf die chemischen Beziehungen zwischen Apiol und dem gleichzeitig damit vorkommenden Apiin, einem Glykoside (p. 519) hingewiesen:

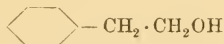


Von Chinonen wurde durch BRANDEL und KREMERS³⁾ aus *Monarda fistulosa* Thymochinon $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$ bekannt gemacht. Thymochinondimethylester soll nach SIGEL⁴⁾ bei *Arnica montana* vorkommen. Das Thymochinon soll wahrscheinlich aus Thymohydrochinon durch Oxydation gebildet werden; letzteres ist ein Oxydationsprodukt des Carvacrol. Thymohydrochinon wurde auch von *Foeniculum* angegeben [TARDY⁴⁾].

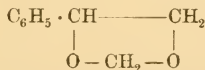
Alkohole. Von den Alkoholen der gesättigten Reihe kennt man zunächst Benzylalkohol



als nicht selten vorkommenden Sekretbestandteil; zu 65 Proz. als Acetat und frei zu 6 Proz. im ätherischen Jasminblütenöl [A. HESSE⁵⁾], im Canangaöl [SODEN und ROJAHN⁶⁾]; als Cinnamylester ist er ein Hauptbestandteil des Perubalsams, welcher nach KACHLER⁷⁾ zu 20 Proz. aus Benzylalkohol und 46 Proz. aus Zimtsäure besteht; im Tolubalsam fand BUSSE⁸⁾ Zimtsäurebenzylester. Phenyläthylalkohol, das nächst höhere Glied der Reihe:



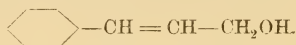
wurde im Sekrete der Rosenblütenblätter gefunden [SODEN und ROJAHN, WALBAUM⁹⁾]. Durch Extraktion trockener Rosenblätter mit Wasser soll man mehr als 30 Proz. dieses Alkohols erhalten. VERLEY¹⁰⁾ hatte angegeben, daß der Riechstoff der Jasminblüten mit dem Methylenacetat des Phenylglykols:



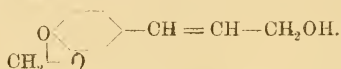
(„Jasmal“) identisch sei, doch konnten HESSE und MÜLLER¹¹⁾ diese Substanz in Jasminblüten nicht wieder auffinden. Auch HESSE¹²⁾ „Jasmon“ $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}$ (Keton) bedarf noch näherer Untersuchung. Phenyl-n-propyl-

1) THOMS, Arch. Pharm., Bd. CCXLII, p. 344 (1904). — 2) A. JORISSEN, Chem. Centr., 1901, Bd. I, p. 135. — 3) Cit. bei BRANDEL u. KREMERS, Just bot. Jahresb., 1901, Bd. II, p. 16. — 4) E. TARDY, Bull. soc. chim. (3), Tome XXVII, p. 994 (1902); E. GRIMAL, Compt. r., Tome CXXXIX, p. 927 (1904), fand im ätherischen Öl des Holzes von *Callitris quadrivalvis* Carvacrol, Thymohydrochinon und Thymochinon. — 5) A. HESSE, Ber. chem. Ges., Bd. XXXII, p. 2611 (1899). — 6) SODEN u. ROJAHN, Ber. chem. Ges., Bd. XXXIV, p. 2809 (1901). — 7) J. KACHLER, ibid., Bd. II, p. 512 (1869). — 8) E. BUSSE, ibid., Bd. IX, p. 830 (1876). — 9) H. VON SODEN u. W. ROJAHN, ibid., Bd. XXXIII, p. 1720, 3063 (1900); H. WALBAUM, ibid., 1903, p. 2299. — 10) A. VERLEY, Compt. rend., Tome CXXXVIII, p. 314 (1899); Bull. soc. chim. (3), Tome XXI, p. 226 (1899). — 11) A. HESSE u. F. MÜLLER, Ber. chem. Ges., Bd. XXXII, p. 565 (1899). — 12) A. HESSE, ibid., p. 2611.

alkohol wurde im weißen Perubalsam aufgefunden¹⁾. Von ungesättigten Alkoholen der Benzolreihe kennt man den Cinnamylalkohol oder Styron als Zimtsäureester im Wundsekrete der Liquidambarrinde; bisweilen enthält hiervon auch Perubalsam eine kleine Menge. Styron ist:



Cinnamylstyron oder Styracin wurde in seiner chemischen Natur durch STRECKER²⁾ erkannt. Der (3,4)-Methylenester des Styrons ist das in den Früchten von Piper Cubeba vorkommende Cubebin, schon durch CASSOLA und CAPITAINE und SOUBEIRAN 1836 beschrieben³⁾; seine Konstitution ist nach POMERANZ⁴⁾:

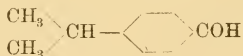


Die Cubeben enthalten hiervon 2½ Proz. Über das gleichzeitig vorkommende Pseudocubebin C₂₀H₂₀O₆ [PEINEMANN⁵⁾] ist chemisch nichts Näheres bekannt.

Aromatische Aldehyde. Benzaldehyd ist beobachtet in den Blüten von Robinia pseudacacia [WALBAUM⁶⁾]. Salicylaldehyd oder o-Oxybenzaldehyd ist im ätherischen Öl von Spiraea Ulmaria vorhanden, wie schon lange bekannt [„Ulmarsäure“, PAGENSTECHER 1835⁷⁾], und zwar ist das Öl nach DUYK⁸⁾ fast reiner Salicylaldehyd. Auch andere Spiraeaarten enthalten diesen Aldehyd, angeblich soll er sich auch in den Blüten von Crepis foetida finden. Sein p-Methoxyderivat, der Anisaldehyd:



wurde durch BOUCHARDAT und TARDY⁹⁾ im russischen Anisöl beobachtet; er ist wohl als Oxydationsprodukt des gleichzeitig vorkommenden Anethol aufzufassen. Paraoxybenzaldehyd wurde von BAMBERGER¹⁰⁾ für das gelbe und rote Xanthorrhoeaharz (X. hastilis und australis) angegeben. Cuminol, im Sekret der Früchte von Cuminum Cynimum, ist Paraisopropylbenzaldehyd:



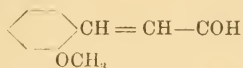
[GERHARDT und CAHOURS¹¹⁾]. TRAPP¹²⁾ fand Cuminol auch in den Früchten von Cicuta virosa. Genetisch hängt dieser Aldehyd mit Cymol zusammen,

1) H. THOMS u. A. BILTZ, Zeitschr. österr. Apothek.-Ver., Bd. XLII, p. 943 (1904). — 2) STRECKER, GÖSSMANN, Lieb. Ann., Bd. XCIX, p. 376. — 3) CASSOLA, Berzelius' Jahresber., Bd. XV, p. 342 (1836); CAPITAINE u. SOUBEIRAN, Journ. prakt. Chem., Bd. XVII, p. 480 (1839). — 4) C. POMERANZ, Monatshefte Chem., Bd. VIII, p. 323 (1888). Auch E. SCHMIDT, Ber. chem. Ges., Bd. X, p. 188 (1877); H. WEDEL, Wien. Akad. Sitz-Ber., Bd. LXXIV (II) (1877). — 5) K. PEINEMANN, Arch. Pharm., Bd. CCXXXIV, p. 204 (1896). Dihydrocuminalkohol in dem von Andropogonarten stammenden „Gingergrassöl“: H. WALBAUM u. O. HÜTHIG, Chem. Ztg., Bd. XXVIII, p. 1143 (1904). — 6) H. WALBAUM, Journ. prakt. Chem., Bd. LXVIII, p. 424 (1903). — 7) PAGENSTECHER, Repert. Pharm., Bd. XLIX, p. 337; Bd. II, p. 364. — 8) DUYK, Chem. Centr., 1896, Bd. II, p. 795. — 9) G. BOUCHARDAT u. TARDY, Compt. rend., Tome CXXII, p. 198, 624 (1896). — 10) M. BAMBERGER, Monatshefte Chem., Bd. XIV, p. 333 (1893); TSCHIRCH, Harze, p. 184. — 11) CH. GERHARD u. A. CAHOURS, Ann. chim. phys. (3), Tome I, p. 60 (1841). — 12) TRAPP Lieb. Ann., Bd. CVIII, p. 386.

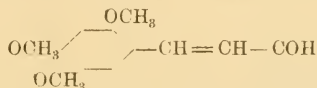
in welches er mit Zinkstaub reduziert übergeht. Zimtaldehyd oder Phenylakrolein:



zuerst studiert durch DUMAS und PÉLIGOT¹⁾, ist der Hauptbestandteil des Sekretes der Zimtrinde. Nach DUYK²⁾ enthält Zimtrindenöl 60 Proz. Zimtaldehyd, 6–8 Proz. Eugenol und etwas Safrol; das Sekret der Blätter und der Wurzelrinde enthält hingegen vorwiegend Eugenol. Im Cassiaöl sind 70–78 Proz. Zimtaldehyd vorhanden. Als Zimtaldehyd führende Cinnamomumarten werden genannt: zeylanicum Nees, Cassia Blum., Loureirii Nees. Zimtaldehyd ist leicht in Zimtsäure oxydierbar. Im Cassiaöl konstatierten BERTRAM und KÜRSTEN³⁾ auch Gegenwart von o-Cumaraldehyd-methylester:

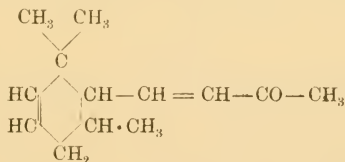


den Zimtaldehyd in geringer Menge begleitend. Endlich fanden THOMS und BECKSTROEM⁴⁾ in Acorus Calamus den Asarylaldehyd:



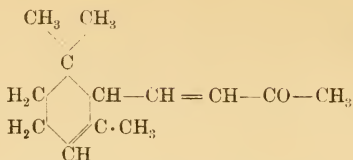
auf, welcher den charakteristischen Kalmusölgeruch bedingen soll.

Ketone: Ein Anisylketon $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2$, nicht sichergestellter Konstitution ist von BOUCHARDAT und TARDY⁵⁾ vom russischen Anisöl angegeben worden. Daß der Träger des Veilchenaromas im Rhizom von Iris florentina und in den Blüten von Viola odorata ein aromatisches Keton ist, wurde in den schönen Untersuchungen von TIEMANN und KRÜGER⁶⁾ nachgewiesen. Das Iron $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}$ ist flüssig, und entspricht in seinen Eigenschaften dem Konstitutionsschema:



TIEMANN⁷⁾ erwies auch, daß man durch Kondensation von Citral (p. 654) mit Aceton in schwach alkalischer Lösung einen mit Iron isomeren veilchenartig riechenden Stoff, gleichfalls ketonartiger Natur: das Jonon, erhält. Jonon kennt man in einer α - und β -Modifikation. Seine Konstitution ist:

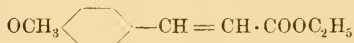
- 1) J. DUMAS u. E. PÉLIGOT, Ann. chim. phys. (2), Tome LVII, p. 305 (1834); MULDER, Pogg. Ann., Bd. XLI, p. 398 (1837). — 2) DUYK, Chem. Centr., 1896, Bd. II, p. 358. Auch E. M. HOLMES, Pharm. journ. Tr., 1890, p. 749. — 3) J. BERTRAM u. R. KÜRSTEN, Journ. prakt. Chem., Bd. LI, p. 316 (1895). — 4) H. THOMS u. R. BECKSTROEM, Ber. chem. Ges., Bd. XXXIV, p. 1021 (1901). — 5) G. BOUCHARDAT u. TARDY, Compt. rend., Tome CXXII, p. 198 (1896). — 6) F. TIEMANN u. P. KRÜGER, Ber. chem. Ges., Bd. XXVI, p. 2675 (1893). Früher FLÜCKIGER, Arch. Pharm., Bd. CCVIII, p. 481 (1876). — 7) TIEMANN, Ber. chem. Ges., Bd. XXXI, p. 808 (1898); BARBIER u. BOUVEAULT, Bull. soc. chim. (3), Tome XV, p. 1002 (1896); PH. CHUIT, Chem. Centr., 1904, Bd. I, p. 280.



Nativ ist Jonon noch nicht beobachtet worden.

Nach KRAEMER¹⁾ haben folgende Pflanzen Veilchenduft: *Aplotaxis Lappa* Dec., *Carlina gummifera* Leers, *Acacia homalophylla*, *Farnesiana*, *Lophanta* und *Latronum*, *Dendrobium heterocarpum*, *Oncidium inosumum*, *Geonoma pumila*, *Tritelia uniflora*. Daß allenthalben Iron die Ursache des Aromas ist, dürfte wohl kaum anzunehmen sein. Der Riechstoff der Tuberose ist nach VERLEY²⁾ ein dem Iron isomeres Keton $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}$. Tuberon. Doch wurde die Substanz in neuerer Zeit nicht wieder aufgefunden. Von dem Öl aus *Umbellularia californica* Nutt. (Laurac.) geben POWER und LEES³⁾ ein Keton $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$: Umbellulon an.

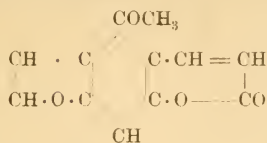
Säuren. Benzoësäure ist in Esterform ein häufiger Bestandteil von Sekreten. Man kennt sie vom Benzoëharz, Tolu- und Perubalsam, von Myrrhe, Storax, vom Canangaöl usw. Im Tolubalsam fand BUSSE⁴⁾ Benzylalkohol-Benzoyl ester. Ob die alte Angabe von BRACONNOT⁵⁾, daß *Salvia sclarea* Benzoësäure enthält, richtig ist, wäre noch zu untersuchen. Zimtsäure ist besonders als Ester von Benzyl- oder Cinnamylalkohol, auch Äthylester, ein häufiger Bestandteil von Sekreten. Nach KUHN⁶⁾ ist Zimtsäure in den Blättern von *Cinnamomum* vorhanden. Zimtsäurebenzylester im Tolubalsam: BUSSE⁷⁾; im Perubalsam: KACHLER⁸⁾; Zimtsäurecinnamylester im *Syrax*: STRECKER⁹⁾; daselbst kommt nach MILLER¹⁰⁾ auch der Phenylpropylester der Zimtsäure vor. Zimtsäure bei *Myrosporum*: STIEREN¹¹⁾; in Benzoëharzsorten: KOLBE und LAUTEMANN¹²⁾. Zimtsäure wird im Lichte durch Uransalze zu Benzaldehyd oxydiert [JORISSEN¹³⁾]. Den Äthylester der p-Methoxyzimtsäure:



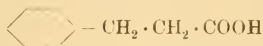
wies VAN ROMBURGH¹⁴⁾ im Sekrete der *Kaempferia Galanga* L. nach. Paracumarsäure fand BAMBERGER¹⁵⁾ und TSCHIRCH¹⁶⁾ im Xanthorrhoeaharz. Dioxycumarinabkömmlinge finden sich in Citrusölen. Dahin ge-

1) H. KRAEMER, Amer. journ. pharm., 1895, p. 417. — 2) A. VERLEY, Bull. soc. chim. (3), Tome XXI, p. 306 (1899). Über Tuberosenblütenöl auch A. HESSE, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVI, p. 1459 (1903). — 3) FR. B. POWER u. FR. H. LEES, Proc. chem. soc., Vol. XX, p. 88; Journ. chem. soc., Vol. LXXXV, p. 629 (1904). — 4) E. BUSSE, Ber. chem. Ges., Bd. IX, p. 830 (1876). — 5) BRACONNOT, Ann. de chim., Tome LXV, p. 277 (1808). — 6) N. A. KUHN, Amer. journ. pharm., Vol. XLIX, p. 12 (1877). — 7) E. BUSSE, Ber. chem. Ges., Bd. IX, p. 830 (1876). — 8) J. KACHLER, ibid., Bd. II, p. 512 (1869). Das „Cinnamein“ von FREMY ist ein Gemisch wechselnder Mengen von Benzoësäurebenzylester und Zimtsäurebenzylester. Vgl. A. TSCHIRCH, Schweiz. Woch. Pharm., 1899, No. 43. — 9) A. STRECKER, Lieb. Ann., Bd. LXX, p. 11 (1849); Bd. LXXIV, p. 112 (1850); GÖSSMANN, ibid., Bd. XCIX, p. 376 (1856). — 10) W. v. MILLER, Ber. chem. Ges., Bd. IX, p. 275 (1876); Lieb. Ann., Bd. CLXXXVIII, p. 184; Bd. CLXXXIX, p. 338 (1877). — 11) H. STIEREN, Just bot. Jahresber., 1885, Bd. I, p. 64. — 12) KOLBE u. LAUTEMANN, Lieb. Ann., Bd. CXXV, p. 113; Bd. CXXIX, p. 136. — 13) A. JORISSEN, Chem. Centr., 1901, Bd. I, p. 136. — 14) P. VAN ROMBURGH, Bot. Centr., Bd. XC, p. 139 (1902). — 15) M. BAMBERGER, Monatshefte Chem., Bd. XIV, p. 333 (1893). — 16) TSCHIRCH, Harze, p. 184.

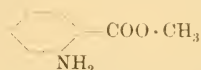
hört das von E. SCHMIDT¹⁾ studierte Citropten, ferner auch das Bergapten $C_{12}H_8O_4$, welchem POMERANZ²⁾ als Konstitution das Schema:



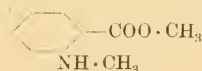
zuschreibt. SODEN und ROJAHN³⁾ fanden als Begleitstoff das cumarinartige Bergaptin. Phenylpropionsäure



findet sich im Liquidambarsekrete, nach SCHIMMEL⁴⁾ als Essigsäureverbindung auch im Cassiaöl. Chemische Angaben über Phenylpropionsäure und Phenylessigsäure sind bei SALKOWSKI⁵⁾ einzusehen. Anthranilsäure oder o-Aminobenzoësäure wurde in Form ihres Methyläthers:



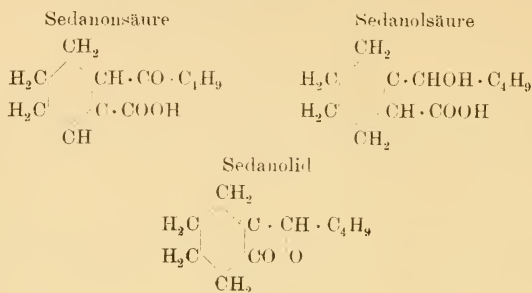
zuerst im ätherischen Öle aus Citrusblüten nachgewiesen [WALBAUM, ERDMANN⁶⁾]; Anthranilsäuremethylester ist auch im käuflichen Jasminblütenöl vorhanden; HESSE⁷⁾ behauptete, daß frische Jasminblüten die Substanz nicht enthielten, sondern daß sich der Anthranilsäureester erst während der „Enfleurage“ der Blüten bilde. GULLI⁸⁾ wies Anthranilsäuremethylester auch im Öl der Bergamotteblätter nach. Zur Erkennung und zum Nachweise des Anthranilsäureesters empfiehlt ERDMANN⁹⁾ die Lösung des diazotierten Esters mit β -Naphthol zu titrieren; der entstehende Farbstoff fällt als unlöslicher Niederschlag aus. Der Methyl-ester der Methylanthranilsäure:



findet sich nach WALBAUM und CHARABOT¹⁰⁾ in Früchten und Blättern von *Citrus madurensis* (Mandarine). Myristicinsäure und Apiolsäure werden durch BIGNAMI und TESTONI¹¹⁾ für Petroselinumöl angegeben. Im Nachlaufe und im Destillationsrückstande des *Apium graveolens*-Öles fanden CIAMICIAN und SILBER¹²⁾ eine laktonartige Substanz,

1) E. SCHMIDT, Chem. Centr., 1901, Bd. II, p. 809. — 2) C. POMERANZ, Monatshefte Chem., Bd. XII, p. 379 (1891). — 3) H. v. SODEN u. W. ROJAHN, Chem. Centr., 1901, Bd. II, p. 930. — 4) SCHIMMEL, Chem.-Ztg., Bd. XIII, p. 1357 (1889). — 5) E. SALKOWSKI, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. X, p. 150 (1886). — 6) H. WALBAUM, Journ. prakt. Chem., Bd. LIX, p. 350 (1899); E. u. H. ERDMANN, Ber. chem. Ges., Bd. XXXII, p. 1213 (1899); SCHIMMEL, Chem. Centr., 1900, Bd. I, p. 906; Bd. II, p. 969. — 7) A. HESSE, Ber. chem. Ges., Bd. XXXII, p. 2611 (1899); Bd. XXXIII, p. 1585; Bd. XXXIV, p. 291; Bd. XXXVII, p. 1457 (1904); Chem. Centr., 1899, Bd. II, p. 994; 1902, Bd. I, p. 313. — 8) GULLI, Chem. Centr., 1902, Bd. II, p. 1207. — 9) E. ERDMANN, Ber. chem. Ges., Bd. XXXV, p. 24 (1902); A. HESSE u. ZEITSCHEL, ibid., p. 2355; Bd. XXXIV, p. 296 (1901). — 10) H. WALBAUM, Journ. prakt. Chem., Bd. LXII, p. 135 (1900); E. CHARABOT, Compt. rend., Tome CXXXV, p. 580 (1902). — 11) C. BIGNAMI u. G. TESTONI, Gazz. chim. ital., Vol. XXX (I), p. 240 (1900). — 12) CIAMICIAN u. SILBER, Ber. chem. Ges., Bd. XXX, p. 492, 1419, 1427 (1897).

das sellerieartig riechende ölartige Sedanolid $C_{12}H_{18}O_2$. Dieses liefert bei Verseifung Sedanolsäure $C_{11}H_{20}O_3$ und Sedanonsäure $C_{12}H_{18}O_3$. Die Sedanolsäure ist die zum Sedanolid gehörige Oxyssäure, und die Sedanonsäure stellt eine ungesättigte Ketonsäure vor:



§ 5

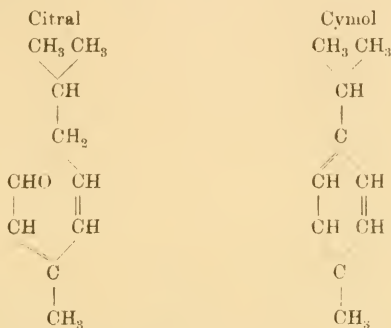
Terpengruppe: Aliphatische Terpene.

Als „aliphatische Terpene“ faßt man heute nach SEMMLERS Vorgehen eine Reihe merkwürdiger und in Sekreten ganz allgemein verbreiteter Substanzen zusammen, welche die den echten cyklischen Terpenen eigene Zusammensetzung $C_{10}H_{16}$ oder $C_{10}H_{18}O$ besitzen, auch sehr leicht in echte Cykloterpene übergehen, aber eine offene Kohlenstoffkette haben. Man kennt unter ihnen Kohlenwasserstoffe, wie das Myrcen, Alkohole, wie Nerol, Linalool etc., Aldehyde z. B. Citral und Ketone (Methylheptenon).

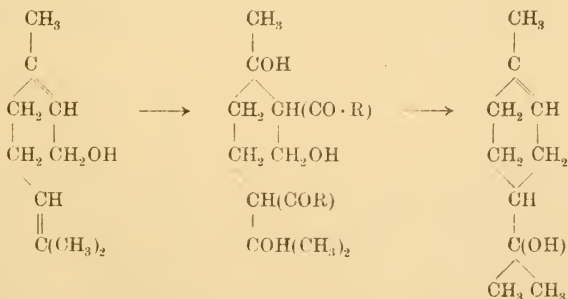
Die ersten Stoffe aus dieser Gruppe lernte man aus den Sekreten einer Andropogonart („Grasöl“), aus dem Rosenöl, Corianderöl und noch einigen ätherischen Ölen kennen. Aus dem Öl von Andropogon Schoenanthus hatten schon OPPENHEIM und PFAFF¹⁾ durch Reduktion Cymol gewonnen; sonst war aber bis auf die neueste Zeit von diesen ätherischen Ölen keine sichere chemische Kenntnis gewonnen worden. Erst in das Jahr 1890 fällt die Entdeckung des aldehydischen Citral [SCHIMMEL²⁾] als Träger des Aroma der Zitronen, ferner die Auffindung von DODGE³⁾, daß man einen aliphatischen Aldehyd auch aus dem Citronellgrasöl darstellen kann, das Citronellal, endlich die Konstatierung von ungesättigten Fettalkoholen von der Zusammensetzung der Terpenalkohole im Rosenöl durch POLECK und MARKOWNIKOFF⁴⁾. Die größten Verdienste um die Klärung aller dieser Substanzen erwarb sich jedoch SEMMLER⁵⁾, welcher bei seinen Forschungen vom ätherischen Öl aus Andropogon Schoenanthus

1) OPPENHEIM u. PFAFF, Ber. chem. Ges., Bd. VII, p. 625 (1874). Über Rosenöl früher: GÖBEL, Schweigg. Journ., Bd. LVIII, p. 473 (1830); FLÜCKIGER, Arch. Pharm., Bd. CCXXIII, p. 185 (1885). Ostindisches Grasöl: STENHOUSE, Lieb. Ann., Bd. L, p. 157 (1844); KREMERS, Chem. Centr., 1888, Bd. I, p. 898. Corianderöl: KAWALIER, Lieb. Ann., Bd. LXXXIV, p. 351 (1852). — 2) SCHIMMEL, Bericht 1890, p. 51. — 3) F. D. DODGE, Chem. Centr., 1890, Bd. I, p. 127; 1891, Bd. I, p. 88. — 4) POLECK, Ber. chem. Ges., Bd. XXIII, p. 3554 (1890); W. MARKOWNIKOFF, ibid., p. 3191. — 5) F. W. SEMMLER, Ber. chem. Ges., Bd. XXIII, p. 1098, 2965, 3556 (1890); Bd. XXIV, p. 201, 682 (1891).

(„Indisches Geraniumöl“) ausging. Als Hauptbestandteil dieses Sekrets wurde ein aliphatischer einwertiger Alkohol, das Geraniol, erkannt, $C_{10}H_{18}O$, in welchem zwei Doppelbindungen anzunehmen sind. Durch Oxydation mit Chromsäure ließ sich der zugehörige Aldehyd und die zugehörige Säure gewinnen; der erstere erwies sich identisch mit dem Citral der Citrusfruchtschalen. Geraniol oder Citral mit $KHSO_4$ erwärmt lieferte SEMMLER glatt Cymol; letzteres läßt sich deswegen als Anhydrocitral auffassen. Den Übergang in Cymol stellte SEMMLER durch nachfolgendes Schema dar:



Auf diesem Wege gelangte SEMMLER zu der oben erwähnten Auffassung, daß Geraniol, Citral, aber auch die naheverwandten Coriandrol, Linalool, die Rosenölstoffe, das Citronellal am besten als eine neue olefinische Klasse der Terpene mit offener Kohlenstoffkette aufzufassen seien. Diese Theorie hat sich durchaus bestätigt. BERTRAM und WALBAUM¹⁾ zeigten, daß Geraniol, noch besser Linalool durch Wasserabspaltung Dipenten und Terpinen liefern, STEPHAN²⁾ bewies, daß man durch Behandlung mit Ameisensäure die beiden genannten Alkohole in Terpeneol überführen kann:

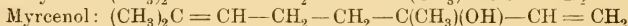
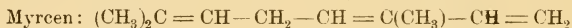


Bezüglich einiger dieser schwierig zu unterscheidenden isomeren Substanzen ist allerdings noch keine Einigung erzielt worden. Insbesondere gilt dies für die Alkohole im Rosenöl. ECKART³⁾ nahm in diesem einen

1) BERTRAM u. WALBAUM, Journ. prakt. Chem., Bd. XLV, p. 590. —
 2) STEPHAN, ibid., Bd. LX, p. 244 (1899); Bd. LVIII, p. 109 (1898). — 3) U. ECKART, Ber. chem. Ges., Bd. XXIV, p. 4205 (1891); Arch. Pharm., Bd. CCXXIX, p. 355 (1891).

Alkohol Rhodinol $C_{10}H_{18}O$ an, während BERTRAM und GILDEMEISTER¹⁾ sich dahin aussprachen, daß Rhodinol mit Geraniol identisch sei. MARKOWNIKOFF und REFORMATZKY²⁾ unterschieden außer Rhodinol noch einen Alkohol $C_{10}H_{20}O$, Roseol, im Rosenöl. Fraglich ist auch die Existenz des von HESSE³⁾ aus Geraniumölsorten unterschiedenen „Reuniols“.

Von Kohlenwasserstoffen aus der aliphatischen Terpenklasse kennt man bisher nur das Myrcen $C_{10}H_{16}$ aus dem Bay-öl von Pimenta acris [POWER und KLEBER⁴⁾], und vielleicht auch in den Blättern von Sassafras, nach CHAPMAN⁵⁾ auch in Humulus Lupulus vorkommend. Vielleicht sind jedoch solche Kohlenwasserstoffe häufiger als zur Zeit angenommen wird. So soll das von ENKLAARS⁶⁾ aus einer Basilicumart isolierte olefinische Terpen Ocimen mit Myrcen nicht identisch sein. Das Myrcen wurde später von SEMMLER, sowie von BARBIER⁷⁾ näher studiert. Bei seiner Oxydation entsteht im Gegensatze zur Annahme von POWER und KLEBER kein Linalool, sondern ein neuer Alkohol, Myrcenol, welcher bisher nativ nicht bekannt ist. Für den Kohlenwasserstoff und den Alkohol wurden folgende Konstitutionsschemata aufgestellt:



Myrcenol liefert bei der Oxydation kein Citral.

Von den aliphatischen Terpenalkoholen kennt man am längsten das Geraniol. Als Fundorte desselben seien angeführt das Öl von Andropogon Schoenanthus L., („Lemongrassöl = indisches Geraniumöl = Palmarosaöl), von dem es schon 1871 JACOBSEN⁸⁾ bekannt gab; darin nach BARBIER⁹⁾ 75 Proz. Geraniol; ferner Andropogon Nardus (Citronellöl), Pelargonium, Lavandula, Cananga, Rosa, Sassafras, Citrus, die Blätter von Darwinia fascicularis [SCHIMMEL¹⁰⁾] und Eucalyptus Mc. Arthuri [SMITH¹¹⁾] u. a. Verbreitet ist sowohl der freie Alkohol als seine Ester, besonders der Essigsäureester. Feines Citronellöl enthält nach SCHIMMEL¹²⁾ 30–40 Proz. Geraniol, das Öl von Eucalyptus Mac Arthuri 60 Proz. Geranylacetat und 10,6 Proz. Geraniol. Auch Caprin- und Capronsäureester, nach CHARABOT¹³⁾ bei Pelargonium auch das Tiglinat, sind angegeben. Die Alkoholnatur des Geraniols kannte schon JACOBSEN; SEMMLER bewies, daß sein zugehöriger Aldehyd mit Citral identisch ist. Daraus folgt seine Konstitution als:



Mit Wasser auf 200° erhitzt, läßt sich das Geraniol zu Linalool um-

1) BERTRAM u. GILDEMEISTER, Journ. prakt. Chem., Bd. XLIX, p. 185 (1894). Auch PH. BARBIER, Bull. soc. chim. (3), Tome IX, p. 998 (1893). — 2) W. MARKOWNIKOFF u. REFORMATSKY, Journ. prakt. Chem., Bd. XLVIII, p. 293 (1893); Chem. Centr., 1893, Bd. I, p. 985; Journ. russ.-phys. chem. Ges., 1894, Bd. I, p. 197. — 3) A. HESSE, Journ. prakt. Chem., Bd. L, p. 472 (1894). Vgl. hierzu ERDMANN u. HUTH, *ibid.*, Bd. LIII, p. 42 (1896). — 4) POWER u. KLEBER, Pharm. Rundsch., 1895; Chem. Centr., 1897, Bd. II, p. 42. — 5) A. C. CHAPMAN, Proc. chem. soc., Vol. XIX, p. 72 (1903). — 6) C. J. ENKLAARS, Königl. Akad. Wetensch. Amsterdam, 1904. — 7) SEMMLER, Ber. chem. Ges., Bd. XXXIV, p. 3122 (1901); PH. BARBIER, Compt. rend., Tome CXXXII, p. 1048 (1901). — 8) O. JACOBSEN, Lieb. Ann., Bd. CLVII, p. 232 (1871). — 9) BARBIER, Compt. rend., Tome CXVII, p. 120 (1893). — 10) SCHIMMEL, Chem. Centr., 1900, Bd. II, p. 969. — 11) H. G. SMITH, Chem. News, Vol. LXXXIII, p. 5 (1901). — 12) SCHIMMEL, Chem. Centr., 1900, Bd. I, p. 906. — 13) E. CHARABOT, Bull. soc. chim. (3), Tome XVII, p. 489 (1897). — 14) TIEMANN, Ber. chem. Ges., Bd. XXXI, p. 808 (1898); Synthese: L. BOUVEAULT u. GOURMAND, Compt. rend., Tome CXXXVIII, p. 1699 (1904).

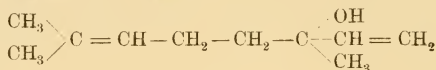
lagern. Oxydation des Geraniols mit KMnO_4 und sodann mit Chromsäuregemisch führt das Geraniol glatt über in Aceton, Äpfelsäure und Oxalsäure [TIEMANN und SEMMLER¹⁾]. Nach FLATEAU und LABBÉ²⁾ läßt sich das Geraniol vom Citronellol rein abtrennen durch Herstellung der Silbersalze der Alkylphthalsäureester. Das „Licarhodol“ von BARBIER und BOUVEAULT³⁾ ist nach TIEMANN⁴⁾ ein Gemenge von Geraniol und Terpeneol.

Nachdem HESSE⁵⁾ aus Geraniumöl von Reunion das „Reuniol“ als neuen Terpenalkohol beschrieben hatte, zeigten BERTRAM und GILDEMEISTER⁶⁾, daß die Geraniumöle außer Geraniol noch einen zweiten distinkten Alkohol führen, für welchen WALLACH und NASCHOLD⁷⁾ die Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$ ernüerten, und sicherstellten, daß er bei der Oxydation nur wenig Aldehyd liefert. Für das Rosenöl hatte schon früher MARKOWNIKOFF einen Alkohol der Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$ angegeben. Dieser Alkohol, das Citronellol, scheint somit mehrfach vorzukommen. Citronellol ist in zwei optisch aktiven Modifikationen bekannt. HESSES Reuniol scheint ein Gemenge derselben zu sein; im Rosenöl soll sich Linkscitronellol finden [WALBAUM und STEPHAN⁸⁾].

Linalool, ein zuerst von MORIN⁹⁾ aus dem „Linaloöl“ des Holzes einer Lauracee (*Acroclidium* sp.) „Citronenholz“ angegebener Terpenalkohol $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ scheint sehr verbreitet vorzukommen. Man kennt es in zwei optisch aktiven Modifikationen. Linkslinalool ist der Stoff aus Linaloöl, Bergamottoöl [25 Proz. freies Linalool und 20 Proz. Acetat: SEMMLER und TIEMANN¹⁰⁾], aus Sassafrasblättern, *Monarda punctata*, *Mentha crispa*, Orangenblättern (Petitgrainöl), Rosenöl, Blättern von *Darwinia taxifolia* A. Cunn., *Ocimum Basilicum*, *Thymus*, *Lavandula*, *Origanum*, *Cananga*, *Citrus medica* L. Blättern von *Cinnamomum* u. a.¹¹⁾ Rechtslinalool ist identisch mit dem „Coriandrol“ früherer Autoren¹²⁾ aus den Früchten von *Coriandrum sativum*, soll sich ferner in Jasminblüten, im „Wartaraöl“ aus den Früchten von *Xanthoxylum elatum* und *acanthopodium* und im süßen Pomeranzenöl finden¹³⁾. Linalylacetat kommt neben freiem Linalool sehr häufig vor. Linalool ist ein tertiärer Alkohol, geht leicht in Dipenten,

1) TIEMANN u. SEMMLER, Ber. chem. Ges., Bd. XXVIII, p. 2126. Vgl. auch BARBIER u. BOUVEAULT, Compt. rend., Tome CXVIII, p. 1154 (1894). — 2) J. FLATEAU u. LABBÉ, Compt. rend., Tome CXXVI, p. 1725 (1898); Bull. soc. chim. (3), Tome XIX, p. 83, 635 (1898). — 3) Ph. BARBIER u. L. BOUVEAULT, Compt. rend., Tome CXVIII, p. 1208 (1894); Tome CXXII, p. 842 (1896). — 4) TIEMANN, l. c. Auch BERTRAM u. GILDEMEISTER, Journ. prakt. Chem., Bd. LIII, p. 225 (1896). — 5) A. HESSE, Journ. prakt. Chem., Bd. L, p. 472 (1894). — 6) J. BERTRAM u. GILDEMEISTER, ibid., Bd. LIII, p. 225 (1896). — 7) O. WALLACH u. NASCHOLD, Chem. Centr., 1896, Bd. I, p. 809. — 8) H. WALBAUM u. K. STEPHAN, Ber. chem. Ges., Bd. XXXIII, p. 2306 (1900). Auch TIEMANN u. SCHMIDT, ibid., Bd. XXIX, p. 922 (1896); BOUVEAULT, Bull. soc. chim. (3), Tome XXIII, p. 458 (1900). — 9) H. MORIN, Compt. rend., Tome XCII, p. 998 (1881); Tome XCIV, p. 733 (1882). — 10) SEMMLER u. TIEMANN, Ber. chem. Ges., Bd. XXV, p. 1180 (1892). — 11) Lit.: BOUCHARDAT, Compt. rend., Tome CXVI, p. 1253, Tome CXVII, p. 53 (1893); SCHIMMEL, Bericht 1897; GILDEMEISTER, Arch. Pharm., Bd. CXXXIII, p. 174 (1895); REYCHLER, Bull. soc. chim. (3), Tome XI, p. 407, 576 (1894); Tome XIII, p. 140 (1895); DUPONT u. GUERLAIN, Compt. rend., Tome CXXIV, p. 300 (1897); POWER u. KLEBER, Chem. Centr., 1897, Bd. II, p. 42; SCHUMANN u. KREMERS, ibid.; SCHIMMEL, ibid., 1897, Bd. I, p. 992; 1898, Bd. I, p. 991; CHARABOT u. PILLET, Bull. soc. chim. (3), Tome XXI, p. 74 (1899); WALBAUM u. STEPHAN, Ber. chem. Ges., Bd. XXXIII, p. 2304 (1900); SCHIMMEL, Chem. Centr., 1902, Bd. II, p. 1208. — 12) GROSSER, Ber. chem. Ges., Bd. XIV, p. 2494 (1881). Identität: BARBIER, Compt. rend., Tome CXVI, p. 1459. — 13) A. HESSE, Ber. chem. Ges., Bd. XXXII, p. 765, 2611 (1899); SCHIMMEL, Chem. Centr., 1900, Bd. I, p. 907; Bd. II, p. 969.

Terpinen über. TIEMANN und SCHMIDT¹⁾ wiesen nach, daß l- und d-Linalool durch langes Schütteln mit 5 Proz. H₂SO₄ in Terpinhydrat übergeht, welches man auch aus Pinen erhält. Der Weg von den aliphatischen Alkoholen der Terpenreihe zu den Cycloterpenen dürfte somit über Terpinhydrat gehen. Die Untersuchungen von GILDEMEISTER²⁾ ergaben, daß aus Linalool bei der Oxydation mit Kaliumbichromat sowie aus Geraniol Citral entsteht, offenbar mit intermediärer Umlagerung zu Geraniol. TIEMANN und SEMMLER geben dem Linalool die Konstitution:

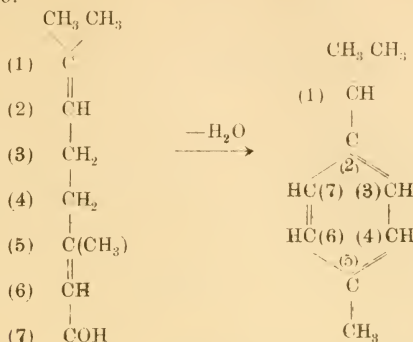


Das „Licareol“ von BARBIER und BOUVEAULT³⁾ ist mit Linkslinalool identisch. Hingegen soll im „Apopin“-Öl von Formosa (von einer Lauracee stammend) ein vom Linalool differenter Alkohol Apopinol vorkommen⁴⁾. Nerol, ein kürzlich in einigen Citrusölen (Orangenblüten, Blättern von Citrus Aurantium) aufgefundenen aliphatischer Terpenalkohol C₁₀H₁₈O [HESSE, ZEITSCHSEL, SODEN, TREFF⁵⁾] ist in seiner Konstitution noch nicht bekannt. Nach den von HILDEBRANDT⁶⁾ in Tierversuchen mit Nerolverfütterung erhaltenen Resultaten, weicht die Konstitution wohl vom Geraniol ab. Nerol hat rosenartigen Geruch.

Von den Terpenaldehyden mit offener Kohlenstoffkette wurde 1888 das Citral aus Citronenöl in SCHIMMELS Laboratorium zuerst dargestellt. Nach der Zusammenstellung von BERTRAM⁷⁾ ist Citral bekannt von Andropogon Schoenanthus („Lemongrass“), Citrus (Citronenöl, Limettöl, Mandarinenöl), Backhausia, Eucalyptus Steigeriana, Tetranthera citrata („Citronellfrüchte“), Xanthoxylum piperitum („japanisches Pfefferöl“), Pimenta acris, Lippia citriodora, wahrscheinlich auch Melissa officinalis; nach POWER und KLEBER⁸⁾ Citral in Sassafrasblättern, nach MANNICH⁹⁾ auch in Andropogon citratus. Mit Citral identisch war der Citriodor-aldehyd von DODGE¹⁰⁾, und wie erwähnt, wies SEMMLER 1891 nach, daß der Aldehyd des Geraniols mit Citral identisch ist. Das „Lemongrass“-Öl enthält nach TIEMANN 73—82 Proz. Citral, welches entgegen den Angaben von STIEHL hier der einzig vorkommende Aldehyd ist¹¹⁾. Im Zitronenöl sind etwa 7 Proz. Citral zugegen. Nach den Befunden von TIEMANN und BARBIER¹²⁾ gibt es wohl 2 stereoisomere Formen des Citrals, welche durch eine Doppelbindung bedingt sind. Citral geht durch P₂O₅ durch Wasserabspaltung leicht in Cymol über, auch andere Säuren be-

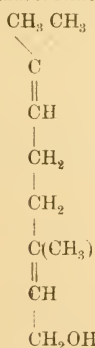
1) TIEMANN u. R. SCHMIDT, Ber. chem. Ges., Bd. XXVIII, p. 2137 (1895). — 2) GILDEMEISTER, Arch. Pharm., Bd. CCXXXIII, p. 174 (1895). — 3) PH. BARBIER, Compt. rend., Tome CXIV, p. 674 (1892); Tome CXVI, p. 1200 (1893); ibid., p. 993, 1062, 883; Tome CXVIII, p. 1208 (1894); Tome CXXI, p. 168 (1895). — 4) SCHIMMEL & Co., Geschäftsber., April 1904. — 5) A. HESSE u. O. ZEITSCHSEL, Journ. prakt. Chem., 1903, p. 502; H. v. SODEN u. W. TREFF, Chem.-Ztg., Bd. XXVII, p. 897 (1903); Ber. chem. Ges., Bd. XXXVII, p. 1094 (1904). — 6) H. HILDEBRANDT, Hofmeist. Beitr., Bd. IV, p. 251 (1903). — 7) J. BERTRAM, zit. v. TIEMANN, Ber. chem. Ges., Bd. XXXII, p. 830 (1899); SCHIMMEL, Chem. Centr., 1900, Bd. II, p. 969. — 8) POWER u. KLEBER, Chem. Centr., 1897, Bd. II, p. 42. — 9) C. MANNICH, Ber. pharm. Ges., Bd. XIII, p. 86 (1903). — 10) Vgl. BARBIER u. BOUVEAULT, Compt. rend., Tome CXVIII, p. 1050 (1894). — 11) STIEHL, Journ. prakt. Chem., Bd. LVIII, p. 51; Bd. LIX, p. 497 (1899); SEMMLER, Ber. chem. Ges., Bd. XXXI, p. 3001 (1898); TIEMANN, ibid., Bd. XXXII, p. 827 (1899). — 12) TIEMANN, Ber. chem. Ges., Bd. XXXIII, p. 877 (1900); BARBIER, Bull. soc. chim. (3), Tome XXI, p. 635 (1899); BOUVEAULT, ibid., p. 419.

wirken diese Ringschließung sehr leicht [SEMMLER, TIEMANN¹⁾]. Wegen der Reaktionsfähigkeit der Aldehydgruppe erfolgt der Ringschluß zwischen 2 und 7, nicht, wie sonst, zwischen 1 und 6 bei den übrigen Stoffen der Citralreihe:

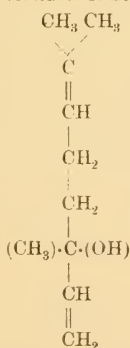


Bei der Oxydation des Citrals entsteht Geraniumsäure. Die Konstitutions-schemata von Alkoholen, Aldehyd und Säure der Citralgruppe sind nach TIEMANN also, wie folgt:

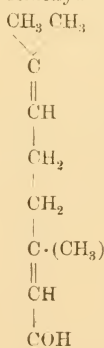
Geraniol $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$
primärer Alkohol



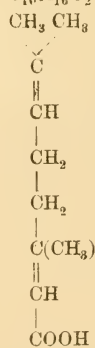
Linalool $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$
tertiärer Alkohol



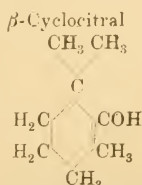
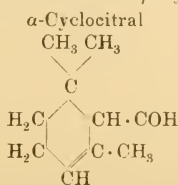
Citral $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$
Aldehyd



Geraniumsäure
 $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$

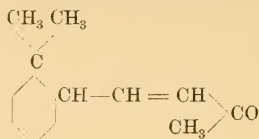


Wird die Reaktionsfähigkeit der COH-Gruppe durch Herstellung der Kondensationsprodukte aufgehoben, so erhält man aus Citral, wie aus den anderen Gliedern der Citralreihe „Cyclocitralderivate“. Vom Citral erhält man ein α - und ein β -Cyclocitral:



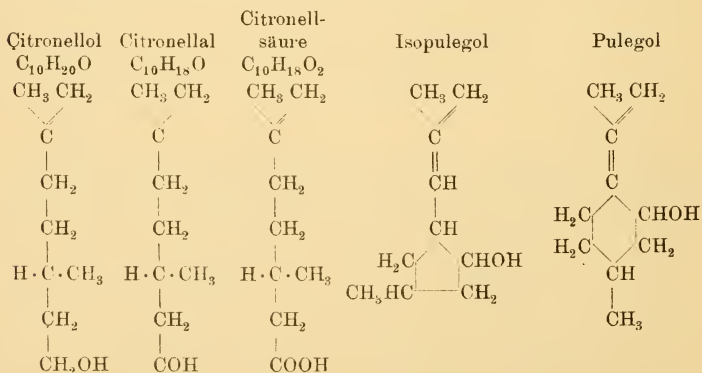
¹⁾ SEMMLER, l. c.; TIEMANN, Ber. chem. Ges., Bd. XXXII, p. 107; Hd. XXXIII, p. 3719 (1900); Bd. XXXI, p. 3278 (1898).

welche bei der Oxydation α - und β -Cyclogeraniumsäure geben. Letztere liefert mit Aceton kondensiert das α - und β -Jonon. α -Jonon ist



Es ist ein normales Glied der α -Cyclocitralreihe. Citral gibt nach BURGESS¹⁾ mit einer Lösung von Mercurisulfat in 25 Proz. H_2SO_4 eine hellrote Färbung und sodann einen weißen Niederschlag; Linalool färbt unter gleichen Verhältnissen dunkelviolett, Citronellal hellgelb. Durch Ausschütteln mit Na_2SO_3 und NaHCO_3 kann man das Citral unter Herstellung seiner Bisulfitverbindung ätherischen Ölen entziehen²⁾. Charakterisiert wird das Citral durch Herstellung seines Oxims, sowie durch Herstellung von Citryl- β -Naphthochinchonsäure bei Behandlung mit β -Naphthylamin und Brenztraubensäure [Reaktion von DOEBNER³⁾]. Citral ist optisch inaktiv. Über quantitative Citralbestimmung sind noch die Angaben von TIEMANN und WALTHER⁴⁾ zu vergleichen.

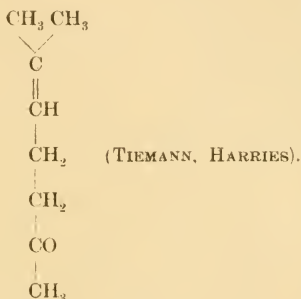
Citronellal oder Citronellaldehyd wurde als Hauptbestandteil des ätherischen Öles aus Andropogon Nardus L. 1890 durch DODGE entdeckt. Citronellal ist auch von Citrusfrüchten und Eucalyptus maculata bekannt⁵⁾. Die Chemie dieses Aldehydes wurde besonders von TIEMANN und HARRIES⁶⁾ erforscht. Der zum Citronellal $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ zugehörige Alkohol ist das Citronellal $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$, die zugehörige Säure Citronellsäure $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$. Für Citronellal charakteristisch ist die Ringschließung beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid [TIEMANN und R. SCHMIDT⁷⁾] unter Bildung von Isopulegol. Von letzterem gelangt man durch Oxydation mit Chromsäure zu Isopulegon und letzteres gibt mit Barytlösung geschüttelt Pulegon. Der Zusammenhang in der Citronellalreihe ist folgender, unter Berücksichtigung der Resultate HARRIES', wonach die Stelle der ersten Doppelbindung in den TIEMANNschen Formeln verlegt wird.



1) H. E. BURGESS, Chem. Centr., 1900, Bd. II, p. 1164. — 2) TIEMANN, Ber. chem. Ges., Bd. XXXII, p. 812 (1899). — 3) O. DOEBNER, Ber. chem. Ges., Bd. XXXI, p. 1888 (1898); *ibid.*, p. 3195; Bd. XXVII, p. 352 (1894). — 4) TIEMANN, Ber. chem. Ges., Bd. XXXII, p. 812 (1899).

Citronellal besteht in zwei optisch aktiven Modifikationen, da es ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält. Zum Nachweise des Citronellals dient sein charakteristisches Semicarbazid, ferner sein Alkyl- β -Naphthocinchoninsäurederivat, endlich reagiert es wie Citral mit Cyanessigsäure in alkalischer Lösung unter Kühlung, wobei hier Citronellalidencyanessigsäure entsteht. Isopulegol ist in citronellalhaltigen Sekreten häufig mit vorhanden, da es leicht aus Citronellaldehyd entsteht.

Ein aliphatisches Terpenketon ist das Methylheptenon, welches BARBIER und BOUVEAULT¹⁾ zuerst in kleiner Menge im Linalöl nativ auffanden und von dem sie die Identität mit dem von WALLACH aus Cineolsäure künstlich erhaltenen Methylheptenon zeigten. TIEMANN²⁾ fand 1—3 Proz. Methylheptenon auch im „Lemongrass“-Öl. Es kommt ferner in Citronenöl vor. Methylheptenon entspricht in seiner Konstitution dem Schema:



Methylheptenon ist eine für das Verständnis des Zusammenhanges der aliphatischen Terpene untereinander und mit den Cycloterpenen sehr wichtige Substanz. Man erhält es beim Kochen von Citral in alkalischer Lösung, ebenso bei der Oxydation von Geraniol oder Linalool, sowie aus Cineolsäureanhydrid. Klarheit über diese Beziehungen erbrachten die Arbeiten von BARBIER, WALLACH, TIEMANN u. a.³⁾ Mehrfach ist Methylheptenon auch synthetisch darstellbar gewesen. Nach ERDMANN⁴⁾

MANN, *ibid.*, Bd. XXXI, p. 3324; J. WALTHER, *Chem. Centr.*, 1899, Bd. II, p. 942. — 5) Lit.: DODGE, *Amer. chem. journ.*, 1890, p. 456; Bd. XII, p. 553; FLATEAU u. LABBÉ, *Bull. soc. chim.* (3), Tome XIX, p. 361 (1898); Tome XXI, p. 158 (1899); SCHIMMEL, *Chem. Centr.*, 1902, Bd. II, p. 1207. — 6) SEMMLER, *Ber. chem. Ges.*, Bd. XXVI, p. 2254 (1893); TIEMANN u. SCHMIDT, *ibid.*, Bd. XXIX, p. 903 (1896); Bd. XXX, p. 22 (1897); TIEMANN, *ibid.*, Bd. XXXI, p. 2899 (1898); Bd. XXXII, p. 824 (1899); HARRIES u. SCHAUWECKER, *ibid.*, Bd. XXXIV, p. 2981 (1901); HARRIES u. ROEDER, *ibid.*, Bd. XXXII, p. 3357 (1899). Auch O. WALLACH, *Lieb. Ann.*, Bd. CCLXXVIII, p. 302 (1894); Bd. CCXCVI, p. 131 (1897); DOEBNER, *Ber. chem. Ges.*, Bd. XXVII, p. 2020 (1894); *Arch. Pharm.*, Bd. CCXXXII, p. 688 (1895). Ferner BARBIER u. LÉSER, *Compt. rend.*, Tome CXXIV, p. 1308 (1897). — 7) TIEMANN u. SCHMIDT, *l. c.*

1) BARBIER u. BOUVEAULT, *Compt. rend.*, Tome CXXI, p. 168 (1895). — 2) TIEMANN, *Ber. chem. Ges.*, Bd. XXXII, p. 830 (1899). Im Citronenöl: SCHIMMEL, *Chem. Centr.*, 1902, Bd. II, p. 1207. — 3) BARBIER u. BOUVEAULT, *Compt. rend.*, Tome CXVIII, p. 1050, 1154 (1894); Tome CXXII, p. 1422 (1896); LÉSER, *Bull. soc. chim.* (3), Tome XVII, p. 108, 748 (1897); VERLEY, *ibid.*, p. 175 (1897); WALLACH, *Lieb. Ann.*, Bd. CCCXIX, p. 77 (1901); Bd. CCCIX, p. 1 (1899); TIEMANN u. KRÜGER, *Ber. chem. Ges.*, Bd. XXVIII, p. 2115 (1895); IPATIEW, *ibid.*, Bd. XXXIV, p. 594 (1901); HARRIES, *ibid.*, Bd. XXXV, p. 1179 (1902). — 4) ERDMANN, *Ber. chem. Ges.*, Bd. XXXII, p. 1213 (1899).

gibt Methylheptenon rote Färbung mit einem mit HCl befeuchteten Holzpahn, sowie Farbenreaktionen mit Phenolen und aromatischen Aldehyden.

§ 6.

Cyklische Terpene.

Zu den cyklischen Terpenen gehören die am allgemeinsten vorkommenden und hinsichtlich ihrer Quantität die hervorragendsten Bestandteile der pflanzlichen Sekrete, sowohl in Hautdrüsen als in inneren Sekreträumen. Da manche Cykloterpene, wie Limonen oder Pinen, in den allermeisten Sekreten gefunden werden, darf man vermuten, daß sehr allgemein im Protoplasma sich abspielende Stoffwechselprozesse bei der Terpenbildung in Betracht kommen. Es scheint nicht, als ob das Auftreten von terpenreichen Sekreten auf die Gymnospermen und Angiospermen beschränkt wäre. Von Farnen ist aber das Resultat genauerer Untersuchungen noch abzuwarten; von Lebermoosen hat LOHMANN¹⁾ Befunde mitgeteilt, welche auf das Vorkommen von verschiedenartigen terpenähnlichen Stoffwechselprodukten schließen lassen. Von Pilzen und Algen stehen allerdings einschlägige Befunde noch gänzlich aus. Vielleicht werden sich auf den von OVERTON²⁾ angedeuteten Wegen der mikrochemischen Methylenblaufärbung im Vereine mit analytischen Methoden auch hier Resultate über Vorkommen und Zusammensetzung terpenhaltiger Sekrete gewinnen lassen.

Der große Aufschwung, welchen die Chemie der Terpene in der letzten Forschungsperiode erfahren hat, läßt die Hoffnung berechtigt erscheinen, daß auch über die Entstehung der Cykloterpene im Organismus, sowie der damit zusammenhängenden Stoffwechselprozesse bald eingehendere Kenntnisse vorhanden sein werden. Das erste Licht auf die Natur der Terpene warfen die Arbeiten KEKULÉ's³⁾, welche dar-taten, daß man aus den verschiedensten Terpenen durch Reduktion Cymol erhalten könne. Daraus ließ sich die Wahrscheinlichkeit ableiten, daß die Terpene als Benzolderivate aufzufassen seien, welche eine Methyl- und eine C_8H_7 -Gruppe ebenso wie Cymol in Parastellung enthalten; außerdem müssen, da mehr H als im Cymol in der Terpenzusammensetzung vorhanden ist, Doppelbindungen des Benzols unter Wasserstoffeintritt aufgehoben gedacht werden. Die Zusammensetzung der Terpene ist nun eine sehr gleichförmige, der Formel $C_{10}H_{16}$ oder $C_{10}H_{18}O$, seltener anderen Verhältnissen entsprechend. Auch Derivate der Terpene waren bis zur neuesten Zeit wenig gekannt; in älterer Zeit waren Chlorabkömmlinge und Hydroderivate vom Terpentinöl bekannt geworden. Die Beziehungen zum Benzol wurden weiterhin festgestellt durch die Gewinnung von Carvacrol aus Carvon [FLÜCKIGER⁴⁾], und von Terephthalsäure und Toluylsäure bei der HNO_3 -Einwirkung auf Terpentinöl [CAILLOT, MIELK, HEMPEL⁵⁾]. Die ersten Anfänge zu einem System der Terpene, sowie zur Identifizierung des bereits sehr

1) J. LOHMANN, Beihefte bot. Centr., Bd. XV, p. 239 (1903). — 2) E. OVERTON, Jahrb. wiss. Bot., Bd. XXXIV, p. 694 (1900). — 3) A. KEKULÉ, Ber. chem. Ges., Bd. VI, p. 437 (1873); BARBIER, ibid., Bd. V, p. 215 (1872); OPPENHEIM, ibid., p. 94, 628; Bd. VII, p. 625 (1874); TILDEN, Journ. chem. soc., Vol. XXXIII, p. 80 (1879). — 4) FLÜCKIGER, Ber. chem. Ges., Bd. IX, p. 468 (1876). — 5) CAILLOT, Ann. chim. phys. (3), Tome XXI, p. 27; MIELK, Lieb. Ann., Bd. CLXXX, p. 49; C. HEMPEL, ibid., Bd. LXXI (1876).

angeschwollenen Heeres der als Terpene beschriebenen Verbindungen ließen sich aber erst machen, als WALLACH¹⁾ gezeigt hatte, daß sich die Bromide und Nitrosoderivate ausgezeichnet dazu eignen, um bestimmte Terpengruppen aufzustellen. Es ergab sich bereits im Anfange der bewunderungswürdigen Untersuchungsreihe, die WALLACH im Laufe der letzten 20 Jahre mit zahlreichen Mitarbeitern unternahm, daß die bei 175° siedenden Fraktionen der verschiedensten ätherischen Öle der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}$ schön kristallisierende Tetrabromide $C_{10}H_{16}Br_4$ vom Schmelzpunkt 104° und ein bei 71° schmelzendes Nitrosoderivat, endlich mit Salzsäure ein Dichlorhydrat liefern. Im reinen Zustande tritt bei allen ein zitronenartiger Geruch hervor: es handelt sich eben im „Hesperiden“, „Citren“, „Carven“, und wie diese Verbindungen nach ihrer Provenienz früher auch immer genannt worden waren, um dasselbe Terpen: Limonen. Die bei 180—182° siedenden Anteile verschiedener Öle, wie Kautschin, Cinen, Cajeputen etc. ließen sich ebenfalls identifizieren, und werden seither als Dipenten bezeichnet; auch hier wurde ein Tetrabromid kristallisiert dargestellt und ein Dichlorhydrat gewonnen. Ein anderer wichtiger Typus wurde im Camphen und Pinen (Terpentinöl) gefunden. Diese bei 160° siedenden Fraktionen lieferten nur flüssiges Bromid, und addierten nur 1 Äquivalent HCl: sie wurden als Pinengruppe zusammengefaßt. Die erhaltenen Ergebnisse machten es wahrscheinlich, daß im Limonen und Dipenten 2 Doppelbindungen, im Pinen aber nur eine Doppelbindung anzunehmen sei. Alle diese Terpenkohlenwasserstoffe der Formel $C_{10}H_{16}$ faßte WALLACH als eigentliche Terpene zusammen und stellte sie den Terpenen C_5H_8 : „Hemiterpene“, und $(C_5H_8)_x$ „Polyterpene“ gegenüber. Von letzteren wurden unterschieden Sesquiterpene $C_{15}H_{24}$, Diterpene $C_{20}H_{32}$ etc. Diese Einteilung wird auch in dieser Darstellung festgehalten werden. Von großer Tragweite war weiterhin die Feststellung WALLACHS²⁾, daß Dipenten mit den beiden optisch aktiven Formen des Limonen als racemischer Stoff im Zusammenhange steht. Man kann Dipenten sowohl aus Pinen über Terpeneol, als auch durch Vereinigung von d- und l-Limonen darstellen. Diese Racemieverhältnisse spielen bei den natürlichen Terpenen eine sehr bedeutungsvolle Rolle. WALLACH knüpfte an seine Entdeckungen bereits auch Gedanken über die physiologischen Modalitäten beim Auftreten von Limonen und Pinen in den verschiedenen Organen der Pflanze an. Die Beziehungen des Pinens zum Dipenten ergaben sich aus den Arbeiten WALLACHS über die Hydratation des Terpentins durch Säureeinwirkung. Aus dem aus Terpentinsöl zunächst entstehenden Terpinhydrat: $C_{10}H_{20}O_2 + H_2O$ wird durch Entwässern Terpin erhalten; mit Schwefelsäure erhält man aus Terpinhydrat zwei Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{16}$: Terpinen und Terpinolen, sowie das Terpeneol $C_{10}H_{18}O$; letzteres bildet wohl das primär entstehende Produkt, ist als ungesättigter einwertiger Alkohol aufzufassen, und liefert durch Wasseraustritt Dipenten. Die weiteren Resultate WALLACHS³⁾ sind an den verschiedenen Stellen der speziellen Darstellung zu ersehen, und übrigens sehr ausführlich in mehreren zusammenfassenden Werken wiedergegeben⁴⁾.

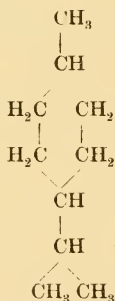
1) O. WALLACH u. BRASS, Lieb. Ann., Bd. CCXXV, p. 291, 314 (1884); Bd. CCXXVII, p. 277 (1885). — 2) WALLACH, Lieb. Ann., Bd. CCXLVI, p. 221 (1888). — 3) WALLACH, Lieb. Ann., Bd. CCXXX, p. 225 (1885); Bd. CCXXXVIII, p. 78; Bd. CCXLI, p. 315 (1887); Bd. CCXLV, p. 241 (1888); Bd. CCXLVI, p. 265 (1888); Bd. CCLVIII, p. 319 (1890); Bd. CCLII, p. 106, 141 (1889). — 4) Vgl. WALLACH, Ber. chem. Ges., Bd. XXIV, p. 1525 (1891); HEUSLER, Terpene (1896).

Wichtige biochemische Momente ergab ferner das Studium der „aliphatischen Terpene“ mit ihren zahlreichen Übergängen zu Cyklo-terpenen¹⁾. Wenn auch, wie aus dem folgenden verschiedentlich ersehen werden kann, zahlreiche einzelne bemerkenswerte Tatsachen vorliegen, so können allgemeine Gesichtspunkte über die Entstehung der Terpene im Pflanzenorganismus derzeit noch kaum mit Aussicht auf bleibende Geltung entwickelt werden.

Die meisten natürlichen Cykloterpene sind Kohlenwasserstoffe. Von diesen leiten sich ein- und zweiwertige Alkohole, sowie Ketone ab; Aldehyde, Säuren, Basen aus der Terpengruppe sind künstlich vielfach dargestellt worden, als pflanzliche Stoffwechselprodukte jedoch noch nicht bekannt. Im nachfolgenden sind Alkohole und Ketone im Anschlusse an ihre Stammkohlenwasserstoffe angeordnet.

A. Eigentliche Terpene $C_{10}H_{16}$ und ihre sauerstoffhaltigen Derivate.

Wie erwähnt, gelang es WALLACH zu zeigen, daß die eigentlichen Terpene entweder als Dihydrocymol- oder Tetrahydrocymolderivate auftreten können. Das Menthon $C_{10}H_{18}O$, sowie sein Alkohol $C_{10}H_{19}(OH)$ sind aber Repräsentanten einer weiteren Gruppe, welche als Hexahydrocymolabkömmlinge anzusehen sind. BAEYER²⁾ schlug vor, das Hexahydrocymol:

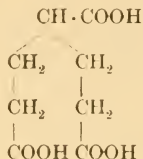


als „Terpan“ (Menthan) zu bezeichnen; das Tetrahydrocymol solle „Terpen“ heißen, und die bisher als „Terpene“ benannten Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{16}$ „Terpadiene“. Diese die herkömmliche Bezeichnung „Terpen“ abändernde Nomenklatur ist jedoch bisher von den Chemikern nicht allgemein angenommen worden. Deswegen möge auch hier von dieser Namengebung Abstand genommen werden. Ich scheide die Terpenkohlenwasserstoffe $C_{10}H_{16}$ in die drei Gruppen: der Dihydrocymol-, Tetrahydrocymol- und Hexahydrocymolderivate.

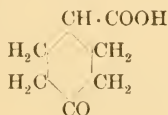
Synthetisch wurden bis auf die neueste Zeit keine Terpene dargestellt. Von Interesse waren wohl die einschlägigen Versuche von BAEYER³⁾, welche zur Entdeckung eines Dihydro-p-cymols führten, sodann

1) Vgl. WALLACH, Lieb. Ann., Bd. CCLXXVIII, p. 302 (1893). — 2) A. v. BAEYER, Ber. chem. Ges., Bd. XXVII, p. 436 (1894). Auch WAGNER, *ibid.*, p. 1636. — 3) A. v. BAEYER, *ibid.*, Bd. XXVI, p. 232 (1893). Ferner WALLACH, Lieb. Ann., Bd. CCCXIV, p. 147 (1901); Bd. CCCXXIII, p. 135 (1902); MEYER-JACOBSON, Lehrbuch der organ. Chem., Bd. II (1), p. 878.

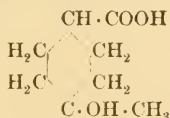
gelang die wirkliche vollständige Synthese des Laurineenkampfers, die weiter unten eingehend besprochen wird, doch blieb es erst PERKIN¹⁾ vorbehalten, in der Terpensynthese bahnbrechend vorzugehen. Wenn β -Jodpropionsäureäthylester auf die Natriumverbindung des Cyanessigsäureäthylesters einwirkt, entsteht γ -Cyanpentan- α -, γ -, ϵ -tricarbonsäureäthylester, aus welchem durch HCl-Hydrolyse die Pentan- α -, γ -, ϵ -tricarbonsäure:



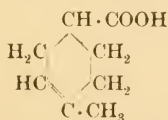
selbst gewonnen wird. Bei Behandlung mit Essigsäureanhydrid kann hieraus unter Abspaltung von H_2O und CO_2 die cyclische δ -Keto-hexahydrobenzoësäure gewonnen werden:



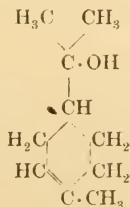
Deren Äthylester liefert mit Magnesiummethyljodid behandelt unter anderen Produkten cis- δ -Oxyhexahydro-p-toluylsäure:



Das Lakton dieser Säure wird in das Bromderivat übergeführt. Letzteres gibt mit Pyridin behandelt Δ^3 -tetrahydro-p-toluylsäure:

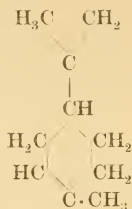


Wenn man nun den Äthylester dieser Säure mit überschüssigem ätherischem Mg-Methyljodid behandelt und sodann mit HCl, so erhält man i-Terpineol:



¹⁾ W. H. PERKIN jun., Proc. chem. soc., Vol. XX, p. 86 (1904); Journ. chem. soc., Vol. LXXXV, p. 654 (1904).

Aus diesem wird mit KHSO_4 -Behandlung Dipenten erreicht:



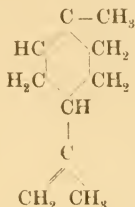
Als qualitative Reaktionen von Terpenen beschrieb SMITH¹⁾ Farbreaktionen von aromatischen Kohlenwasserstoffen mit Antimon und Wismuttrichlorid in geschmolzenem Zustande. GLÜCKSMANN²⁾ fand, daß das von DENIGÈS³⁾ angegebene Acetonreagens (Lösung von gelbem HgO in heißer verdünnter H_2SO_4) auch mit Terpenen beim Schütteln weiße Niederschläge gibt.

I. Gruppe des Dipenten, Phellandren, Terpinen.

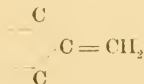
Dipenten ist, wie WALLACH gezeigt hat, eine racemische Verbindung, deren optisch aktive Modifikationen die beiden Limonenformen darstellen. Dipenten (d+l Limonen) ist aus den verschiedensten Terpenen künstlich darstellbar, hat sich mit den verschiedensten in früherer Zeit beschriebenen Terpenkohlenwasserstoffen identifizieren lassen, und kommt überaus verbreitet in pflanzlichen Sekreten vor. Von biochemischem Interesse ist die Entstehung des Dipenten aus Linalool bei Einwirkung von Ameisensäure [BERTRAM und WALBAUM⁴⁾]. Fundorte von Dipenten⁵⁾ waren u. a. Campheröl, russisches und schwedisches Terpentinel, Fichtennadelöl, Cubeben, Olibanumöl, Myristica, Artemisia Cina („Cinen“), Bergamotteöl, Fenchelöl, Kuromojöl, Myrtus, Thymus capitatus. Auch die optisch aktiven Modifikationen: Limonen, sind äußerst häufig aufgefunden, und früher mit vielen differenten Bezeichnungen belegt worden, bis WALLACH hier Ordnung schuf. Rechtslimonen⁶⁾ kennt man vom Öl aus Orangenschalen, Pomeranzenschalen, Zitronen, Bergamotte, Carum, Anethum, Erigeron, Apium, Cinnamomum, Ruta u. a. Fällen. Linkslimonen⁷⁾ kommt z. B. vor in Fichtennadel- und Edeltannenöl, im russischen Pfefferminzöl. Limonen ist eine bei 175° siedende zitronenartig riechende Flüssigkeit. Dipenten ist optisch inaktiv, für Linkslimonen bestimmten WALLACH und CONRADY⁸⁾ α_D zu -105° für Rechtslimonen zu $+106,8^\circ$. Wichtig zur Identifizierung ist die Herstellung des Tetrabromids. Man löst hierzu die zwischen $174-6^\circ$ siedenden Ölfractionen im vierfachen Volum Eisessig und fügt bis zur bleibenden

1) W. SMITH, Ber. chem. Ges., Bd. XII, p. 1420 (1879). — 2) C. GLÜCKSMANN, Chem. Centr., 1901, Bd. I, p. 135. — 3) DENIGÈS, Compt. rend., Tome CXXVII, p. 963 (1898). — 4) BERTRAM u. WALBAUM, Journ. prakt. Chem., Bd. XLV, p. 601. — 5) Lit.: WALLACH, Lieb. Ann., Bd. CCXXVII, p. 296; Bd. CCXXX, p. 244, 246; Bd. CCLII, p. 100; Bd. CCXXV, p. 309; BERTRAM u. WALBAUM, Arch. Pharm., Bd. CCXXXI, p. 290; KWASNICK, Ber. chem. Ges., Bd. XXIV, p. 81; HELL u. STÜRCKE, ibid., Bd. XVII, p. 1970 (1884). — 6) Lit.: WALLACH, Lieb. Ann., Bd. CCXXVII, p. 287; Bd. CCLVIII, p. 340; BEILSTEIN u. WIEGAND, Ber. chem. Ges., Bd. XV, p. 2854; KWASNICK, l. c. — 7) Lit.: WALLACH, Lieb. Ann., Bd. CCXLVI, p. 221; BERTRAM u. WALBAUM, l. c.; ANDRES u. ANDREJEW, Ber. chem. Ges. (1892), Bd. XXV, p. 609. — 8) WALLACH u. CONRADY, Lieb. Ann., Bd. CCLII, p. 144.

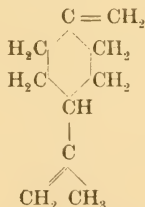
Färbung unter Kühlung Brom zu; das sich kristallinisch abscheidende Tetrabromid wird abgesaugt, auf einer Tonplatte getrocknet und aus Essigäther umkristallisiert. Die Bromide sind rhombisch hemiedrisch, optisch aktiv, $F_{104} = 50^{\circ}$ ¹⁾. Dipenten polymerisiert sich bei höheren Temperaturen, gibt mit alkoholischer H_2SO_4 erwärmt Terpinen, mit dem gleichen Volumen konzentrierter H_2SO_4 geschüttelt aber Cymolsulfosäure und SO_2 . Die von WAGNER ²⁾ 1894 zuerst aufgestellte Konstitutionsformel des Limonens ist:



SEMLER ³⁾ hat darauf hingewiesen, daß wie bei anderen Terpenen auch beim Limonen und Dipenten die Existenz von Pseudoformen mit der Gruppe:



anzunehmen ist, und Dipenten soll nicht einfach die optisch inaktive Form des Ortholimonen sein, sondern ein Gemisch desselben mit ziemlich viel optisch inaktivem Pseudolimonen:



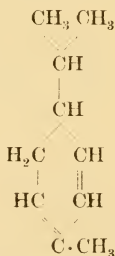
darstellen. Bei der Feststellung der Limonenformel waren die Beziehungen des Dipenten zum Carvon von größter Bedeutung.

Silvestren ist ein in verschiedenen Pinussekreten vorgefundener Terpenkohlenwasserstoff. ATTERPERG ⁴⁾ fand es im schwedischen Terpentin, sowie in den Nadeln von *Pinus montana*, BERTRAM und WALBAUM ⁵⁾ in den Nadeln von *Pinus silvestris* und *montana*, ASCHAN und HJELT ⁶⁾ in

1) Hierzu: WALLACH, Lieb. Ann., Bd. CCXXV, p. 318; Bd. CCXXXIX, p. 3; Bd. CCLXIV, p. 12; BAEYER u. VILLIGER, Ber. chem. Ges., Bd. XXVII, p. 448; POWER u. KLEBER, Arch. Pharm., Bd. CCXXXII, p. 646. — 2) G. WAGNER, Ber. chem. Ges., Bd. XXVII, p. 2270, 1653 (1894). Ferner WALLACH, Lieb. Ann., Bd. CCLXXXI, p. 127 (1894); v. BAEYER, Ber. chem. Ges., Bd. XXVII, p. 3485; TIEMANN u. SEMMLER, ibid., Bd. XXVIII, p. 2141 (1895); KREMER, Chem. Centr., 1896, Bd. I, p. 40; GODLEWSKY, Chem. Centr., 1899, Bd. I, p. 1241. — 3) SEMMLER, Ber. chem. Ges., Bd. XXXIII, p. 1455 (1900). — 4) A. ATTERPERG, Ber. chem. Ges., Bd. X, p. 1202 (1877); Bd. XIV, p. 2530 (1881); WALLACH, Lieb. Ann., Bd. CCXXX, p. 240. — 5) BERTRAM u. WALBAUM, Arch. Pharm., Bd. CCXXXI, p. 290. — 6) ASCHAN u. HJELT, Chem.-Ztg., Bd. XVIII, p. 1566.

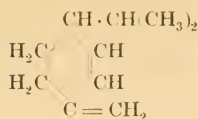
der Wurzel von *Abies pectinata*. Hier überall Rechtssilvestren. Linksilvestren kommt nach MORE¹⁾ in *Dacryodes hexandra* vor. Für Silvestren charakteristisch (und nur noch dem nativ nicht vorkommenden Carvestren eigen) ist die Blaufärbung der Eisessiglösung von Silvestren mit konzentrierter H_2SO_4 ; die Reaktion gelingt schon mit silvestrenreichen Terpenmischen, andere Terpene geben eine rotgelbe bis rote Reaktion [WALLACH²⁾]. Auch das Dichlorhydrat dient zur Unterscheidung von Limonen. Silvestren liefert bei Behandlung des Bromids mit HCl und Zinkstaub nicht p-Cymol wie Dipenten, sondern m-Cymol³⁾; im übrigen wurde die Konstitution des Silvestrens noch nicht aufgeheilt.

Phellandren von PESCI⁴⁾ aus *Oenanthe Phellandrium* genauer charakterisiert und benannt, ist von *Foeniculum* schon CAHOUS⁵⁾ bekannt gewesen und wurde später von zahlreichen Pflanzensekretan angegeben. In *Phellandrium*früchten ist es der Hauptbestandteil des Sekretes, und zwar als Rechtspheallandren; weniger Rechtspheallandren enthalten *Foeniculum*früchte, sowie das Elemiharzöl⁶⁾. Nach den Beobachtungen von SCHIMMEL ist aber Rechtspheallandren äußerst häufig als Bestandteil ätherischer Öle zu konstatieren, u. a. in *Andropogon*, *Curcuma*, *Zingiber*, *Camphora*, *Cinnamomum*, *Illicium*, *Boswellia*, *Archangelica*. Linkspheallandren⁷⁾ wurde angegeben von den Nadeln der *Pinus montana* und *Picea excelsa*, von *Eucalyptus amygdalina*, sowie von *Pimenta acris*. Phellandren ist nur unter vermindertem Druck unzersetzt destillierbar. Zu seiner Identifizierung ist die Herstellung von Phellandrennitrit⁸⁾ wichtig. Da das Phellandrendibromid mit alkoholischer Kalilauge leicht Cymol liefert, so ist das Phellandren selbst wahrscheinlich als wahres Hydrocymol aufzufassen. Die Untersuchungen von WALLACH und von SEMMLER⁹⁾ haben zur Aufstellung folgender Konstitutionsformel für Phellandren geführt:



In kleiner Menge scheint nach SEMMLER ein Pseudopheallandren mit der Konstitution

1) A. MORE, Chem. Centr., 1899, Bd. II, p. 210. — 2) WALLACH, Lieb. Ann., Bd. CCXXXIX, p. 27. — 3) BAEYER u. VILLIGER, Ber. chem. Ges., Bd. XXXI, p. 2067 (1898). — 4) L. PESCI, Ber. chem. Ges., Bd. XIX, p. 874 (1886); WALLACH, Lieb. Ann., Bd. CCXXXIX, p. 40. — 5) CAHOUS, Lieb. Ann., Bd. XLI, p. 74. — 6) WALLACH, Lieb. Ann., Bd. CCXLVI, p. 233; Bd. CCLXXI, p. 310. — 7) WALLACH u. GILDEMEISTER, Lieb. Ann., Bd. CCXLVI, p. 282; BERTRAM u. WALBAUM, l. c.; POWER u. KLEBER, Pharm. Rundsch., 1895, No. 13. — 8) Vgl. WALLACH u. GILDEMEISTER, l. c.; BERTRAM u. WALBAUM, l. c.; WALLACH u. HERRIG, Lieb. Ann., Bd. CCLXXXVII, p. 371 (1895). — 9) WALLACH u. LAUFFER, Lieb. Ann., Bd. CCCXIII, p. 345 (1900); WALLACH, ibid., Bd. CCCXXIV, p. 269 (1902); Bd. CCCXXXVI, p. 9 (1904); SEMMLER, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVI, p. 1749 (1903).



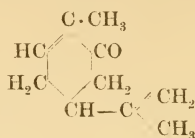
im rohen Phellandren gleichzeitig vorzukommen.

Terpinen ist bisher reichlich im ätherischen Öl des *Origanum Majorana* und der *Cardamomen* nachgewiesen [BILTZ, WALLACH und WEBER¹⁾]. Da das Terpinen ein wichtiges Übergangsglied zwischen Pinen (Terpentinöl) und Dipenten darstellt und auch bei der Einwirkung von Ameisensäure auf Linalool neben Dipenten entsteht, so sollte man eigentlich erwarten, daß dieser Kohlenwasserstoff nativ sehr verbreitet vorkommt. WALLACH²⁾, welcher das Terpinen zuerst als selbständige Verbindung erkannte, hat es als einen sehr beständigen Stoff, welcher beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure aus verschiedenen Terpenen entsteht, kennen gelernt, doch ist es wahrscheinlich ganz frei von isomeren Kohlenwasserstoffen noch nicht bekannt. Terpinen siedet bei etwa 180°, ist optisch inaktiv, riecht cymolähnlich, und wird im Gegensatz zu Limonen durch BECKMANN'S Chromsäuremischung (6 T. Kaliumbichromat 5 T. H₂SO₄ 30 T. H₂O) in der Kälte sehr schnell zerstört. Zum Nachweise ist das Terpinennitrosit wichtig; WALLACH gibt hierzu folgende Vorschrift: 2–3 g der Ölfraction F 180° werden mit Petroläther verdünnt und man fügt 2–3 g gelöstes NaNO₂ und Säure in kleinen Portionen zu: nach 48 Stunden ist das unlösliche optisch inaktive Nitrosit von F=155° ausgeschieden.

Ein zur Dipentengruppe gehöriges Keton ist das Carvon C₁₀H₁₄O, schon von VÖLCKEL³⁾ 1853 als „Carvol“ aus Carumfrüchten angegeben, von NIETZKI⁴⁾ auch in *Anethum* gefunden, sodann in *Mentha* [FLÜCKIGER⁵⁾] und *Lindera sericea* (KWSNICK⁶⁾) nachgewiesen. Das Carvon ist in zwei optisch aktiven Modifikationen bekannt. Linkscarvon ist in *Mentha* und *Lindera* nachgewiesen, Rechtscarvon in den erwähnten Umbelliferen. Das Carvon ist der Riechstoff der Carumfrüchte, es siedet bei 223°. Es ist isomer mit Thymol und Carvacrol; in das letztere Phenol geht das Carvon bei Behandlung mit glasigem P₂O₅ über [SCHWEIZER⁷⁾], bei der Reduktion gibt es Cymol. GOLDSCHMIDT und WALLACH⁸⁾ führten den wichtigen Nachweis, daß das Carvon als ein zum Limonen zugehöriges Keton zu betrachten ist. Aus Limonennitrosochlorid wurde mit alkoholischem Kali Carvoxim dargestellt, aus dem man mit verdünnter H₂SO₄ Carvon erhält. Carvon, mit Natrium und Alkohol behandelt, gibt den Alkohol C₁₀H₁₇OH: Dihydrocarveol. Deswegen ist Carvon als Keton anzufassen. Wegen des Überganges von Carvon zu Carvacrol ist an-

1) W. BILTZ, Ber. chem. Ges., Bd. XXXII, p. 995 (1899); WEBER, Lieb. Ann., Bd. CCXXXVIII, p. 89 (1887). — 2) WALLACH, Lieb. Ann., Bd. CCXXX, p. 254; Bd. CCXXXIX, p. 33. — 3) C. VÖLCKEL, Lieb. Ann., Bd. LXXXV, p. 246 (1853). — 4) NIETZKI, Arch. Pharm., Bd. CCIV, p. 317 (1874). — 5) FLÜCKIGER, Ber. chem. Ges., Bd. IX, p. 468 (1876). — 6) KWSNICK, ibid., Bd. XXIV, p. 81. — 7) SCHWEIZER, Journ. prakt. Chem., Bd. XXIV, p. 271; Bd. XXVI, p. 118; T. M. DORMAAR, Rec. trav. chim. Pays Bas, Tom. XXIII, p. 394 (1904). — 8) GOLDSCHMIDT u. KISSER, Ber. chem. Ges., Bd. XX, p. 2071 (1887); TILDEN, Jahresber. Chem., 1877, p. 429; WALLACH, Lieb. Ann., Bd. CCLXXV, p. 110 (1893); Bd. CCLXXVII, p. 133; Bd. CCLXXIX, p. 366; BAEYER, Ber. chem. Ges., Bd. XXVI, p. 820 (1893); Bd. XXVII, p. 811, 1915 (1894); H. GOLDSCHMIDT u. COOPER, Zeitschr. physikal. Chem., Bd. XXVI, p. 710 (1898); TSCHUGAEEFF, Ber. chem. Ges., Bd. XXXIII, p. 735 (1900); H. RUPE u. P. SCHLOCHOFF, ibid., Bd. XXXVIII, p. 1719 (1905).

zunehmen, daß die Ketogruppe des Carvons zur Methylgruppe in Orthostellung befindlich ist. Die Carvonformel ist sonach:



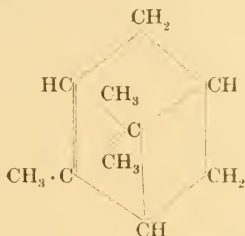
Carvon aus Kümmelöl hat nach BAEYER¹⁾ $\alpha_D + 62,07^\circ$, Linkscarvon aus Krauseminzöl $\alpha_D - 62,46^\circ$. Zur quantitativen Carvonbestimmung in pflanzlichen Sekreten läßt sich die Überführung in Carvoxim benutzen²⁾. Der zum Carvon gehörige Kohlenwasserstoff, Limonen, findet sich zu 40–50 Proz. das Carvon begleitend im Carumöl; früher wurde das Terpen hier als „Carven“ bezeichnet.

II. Gruppe des Pinen.

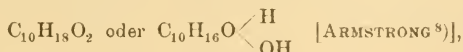
Das Pinen $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ konnte erst nach den Arbeiten WALLACHS³⁾ ausreichend charakterisiert werden, und wie beim Limonen, so zeigte sich auch hier, daß man früher dieselbe Substanz unter einer großen Zahl verschiedener Namen beschrieben hatte. Beide optisch aktive Modifikationen des Pinen sind in Sekreten sehr allgemein vorkommende Kohlenwasserstoffe. Vor allem ist Pinen der Hauptbestandteil des Terpentins aus dem Stamm der Coniferen. Rechtspinen überwiegt bei *Pinus Taeda*, findet sich ferner im russischen, schwedischen, deutschen Kiefern-terpentin des Handels, auch bei *Eucalyptus globulus* („Eucalypten“). Linkspinen ist bei *Pinus maritima*, *montana*, *Abies canadensis*, *Abies pectinata* (Zapfen und Nadeln) in den Nadeln von *Picea excelsa* gefunden (BERTRAM und WALBAUM l. c.). Beispiele für Vorkommen von Pinen⁴⁾ bieten ferner die Nadeln von *Pinus silvestris*, *Cembra*, die Früchte von *Juniperus*, ferner *Eucalyptus*, *Pimenta acris*, *Myrtus*, *Myristica*, *Illicium*, *Laurus*, *Cinnamomum*, *Camphora*, *Salvia*, *Rosmarinus*, *Lavandula*, *Thymus*, *Citrus*, *Boswellia*, *Coriandrum*, *Foeniculum*, *Petroselinum*, *Phellandrium*, *Gaultheria*, *Valeriana* u. a. Für die Herstellung optisch aktiven Pinen fraktioniert man bei 160° : für Rechtspinen amerikanisches Terpinöl, für Linkspinen französisches Terpinöl. Inaktives chemisch reines Pinen gewann aus Pinennitrosochlorid und Spaltung desselben durch Kochen mit Anilin WALLACH: F 155° . Die optisch aktiven Pinennmodifikationen sind absolut rein wohl noch nicht hergestellt. Pinen ist leicht in isomere Terpene überzuführen. Konzentrierte H_2SO_4 und andere Mittel bewirken Umlagerung zu Camphen. Andere Produkte der Säureeinwirkung sind Terpinen, Terpinolen, Dipenten, Terpinhydrat. Für die Erkennung des Pinen wichtig ist das Nitrosochlorid, welches man nach WALLACH aus Terpinöl, Eisessig, Äthylnitrit und 33 Proz.

1) A. BAEYER, Arch. Pharm., Bd. CCXXI, p. 283 (1883). — 2) Vgl. KREMERS, Chem. Centr., 1897, Bd. II, p. 146; 1899, Bd. II, p. 206; 1901, Bd. I, p. 706; WALTHER, ibid., 1900, Bd. II, p. 970. — 3) WALLACH, Lieb. Ann., Bd. CCXXVII, p. 282; Bd. CCXXX, p. 245; Bd. CCLII, p. 94; Bd. CCLVIII, p. 340; Bd. CCLXIV, p. 1 (1891). — 4) Lit.: WALLACH, Lieb. Ann., Bd. CCXXVII, p. 282; Bd. CCXLVI, p. 283; Bd. CCLII, p. 94; Bd. CCLVIII, p. 340; Arch. Pharm., Bd. CCXXIX, p. 1; Lieb. Ann., Bd. CCLXXI, p. 308; FLAWITZKI, Journ. prakt. Chem., Bd. XLV, p. 115; KURILOW, ibid., 123; MITTMANN, Arch. Pharm., Bd. CCXXVII, p. 529; JAHNS, ibid., p. 174; ASCHAN u. HJELT, Chem.-Ztg., Bd. XVIII, p. 1566; BIEDERMANN, Ber. chem. Ges., Bd. VIII, p. 1677 (1875).

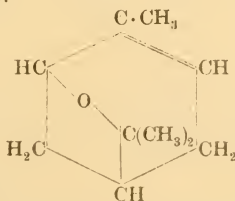
HCl darstellt. Pineumitrosochlorid ist kristallinisch, optisch inaktiv, F 103°. Die Verbindung liefert bei längerem Stehen mit ätherischer HCl Hydrochlorcarboxim [BAEYER¹⁾]. Die Einwirkung von Brom auf Pinen ist keine glatte einfache Reaktion. Pinen gibt jedoch hierbei ein kristallisierbares Dibromid von 169° F. Daß beim Einleiten von HCl-Gas in Terpentinöl ein fester kristallinischer Stoff sich abscheidet, entdeckte schon 1802 KIND²⁾ („camphre artificiel“), und DUMAS, wie BERTHELOT³⁾ stellten fest, daß es sich um Bildung eines Bichlorhydrates handelt. Hiermit ist allerdings, wie die neueren Untersuchungen lehrten, auch eine Umlagerung zu Camphen verbunden. Die Konstitution des Pinens ist durch die Formel, welche 1894 WAGNER⁴⁾ aufstellte, wie besonders v. BAEYER⁵⁾ gezeigt hat, sichergestellt worden. Pinen hat nach dieser Auffassung eine Doppelbindung und ist eine bicyklische Verbindung:



Den in dieser Formel angenommenen dimethylierten Tetramethylenring nannte BAEYER⁶⁾ „Piceanring“. Der Geruch des Terpentinöls rührt nach SCHIFF⁷⁾ von einem aldehydischen Oxydationsprodukte des Pinens her. Bei längerer Einwirkung von Sauerstoff auf Terpinöl bei Gegenwart von Wasser im Sonnenlichte entsteht Sobrerol

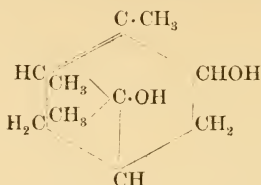


welches mit verdünnter Säure gekocht Wasser abspaltet und Pinol liefert. Pinol ist nach WAGNER:

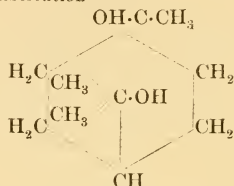


1) BAEYER, Ber. chem. Ges., Bd. XXIX, p. 3 (1896). Auch MEAD u. KREMERS, Chem. Centr., 1895, Bd. II, p. 928. — 2) Vgl. SAUSSURE, Ann. chim. phys. (2), Tome XIII, p. 259 (1820); OPPERMANN, Pogg. Ann., Bd. XXII, p. 193 (1831). — 3) J. DUMAS, Ann. chim. phys. (2), Tome LII, p. 400 (1833); M. BERTHELOT, ibid. (3), Tome XXXVII, p. 225 (1853). — 4) G. WAGNER, Ber. chem. Ges., Bd. XXVII, p. 1636 (1894). — 5) A. v. BAEYER, Ber. chem. Ges., Bd. XXIX, p. 3 (1896). Eine etwas abweichende Formel stellten TIEMANN u. SEMMLER, ibid., Bd. XXVIII, p. 1344, 1778 (1895) auf. Auch Bd. XXIX, p. 3027 (1896). Vgl. auch WAGNER und dessen Mitarbeiter, ibid., Bd. XXIX, p. 881, 886; Bd. XXXII, p. 2064 (1899). — 6) v. BAEYER, Ber. chem. Ges., Bd. XXIX, p. 2775 (1896). — 7) H. SCHIFF, Chem.-Ztg., Bd. XX, p. 361 (1896). — 8) H. E. ARMSTRONG, Chem. News, Vol. LXI, p. 309 (1890). Alt. Lit.: GINSBERG, Chem. Centr., 1897, Bd. II, p. 419.

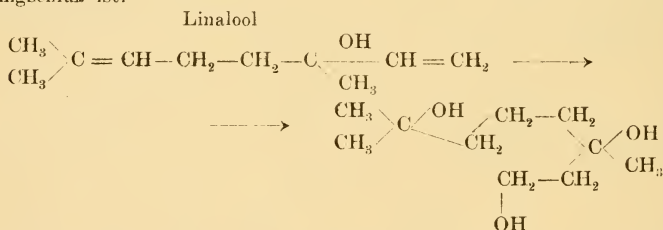
WALLACH fand das Pinol auch bei Behandlung von Terpeneoldibromid mit alkoholischer KOH gebildet. Dem Sobrerol oder Pinolhydrat wird die Konstitution:



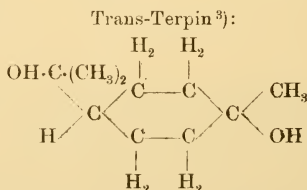
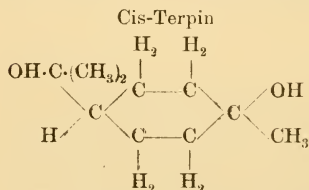
gegeben. Eine ähnliche Ringsprengung im „Piceanring“ geht vor sich bei der Entstehung des Terpinhydrates durch Kochen von Terpentinöl mit verdünnten Säuren, welches als gut kristallisierende Verbindung $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}_3$ schon in älterer Zeit gekannt war [1827 VOGET¹⁾]. Dem Terpinhydrat wird die Konstitution



erteilt. TIEMANN und SCHMIDT²⁾ nehmen an, daß das Terpinhydrat, welches auch aus Linalool entsteht, noch ein olefinischer Alkohol ohne Ringschluß ist:



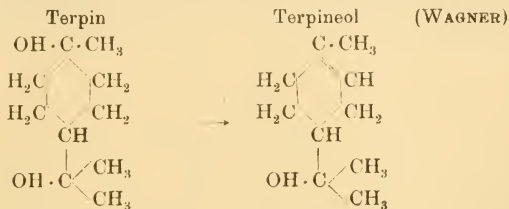
Wenn unter Wasserabgabe das Terpinhydrat in Terpin übergeht, so erfolgt jedenfalls Ringschluß. Terpin ist ein gesättigter Alkohol und in zwei raumisomeren Formen bekannt.



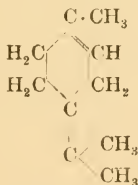
1) Lit. bei GINSBERG, l. c. Ferner DUMAS u. PÉLIGOT, Ann. chim. phys. (2), Tome LVII, p. 334 (1834); LIST, Lieb. Ann., Bd. LXVII, p. 362 (1848); DEVILLE, Ann. chim. phys. (3), Tome XXVII, p. 80 (1849). — 2) TIEMANN u. R. SCHMIDT, Ber. chem. Ges., Bd. XXVIII, p. 1781 (1895). — 3) A. GINSBERG, Chem. Centr., 1897, Bd. II, p. 420.

Terpinhydrat wurde auch bei der Hydrolyse von Dipenten und Limonen gewonnen. Reichlich Terpin erhält man nach BOUCHARDAT und OLIVIERO¹⁾ bei der Einwirkung von Essigsäure und Ameisensäure auf Terpininöl.

Terpineol ist ein Alkohol $C_{10}H_{17}(OH)$, welcher mit Terpinhydrat in nächster Beziehung steht, und im Pflanzenkörper anscheinend sehr häufig auftritt, während Terpinhydrat nativ nicht vorkommt. Das Terpeneol, eine flieder- oder maiglöckchenartig riechende Substanz, kennt man als d- $\frac{1}{2}$ -l-Terpineol vom Cajeput-(Melaleuca)-Öl, als Linksterpineol vom Niaouliöl, als Rechtsterpineol von Amomum, Origanum Majorana, Valeriana, Apfelsinenschalen, Levisticumöl, Linder sericea²⁾. Künstlich erhält man Terpeneol durch Kochen von Terpinhydrat mit verdünnter Säure [TILDEN³⁾]; nach WALLACH⁴⁾, dem wir die erste Reindarstellung des Terpeneols verdanken, empfiehlt sich hierbei verdünnte Phosphorsäure. Festes Terpeneol stellt BOUCHARDAT und VOIRY⁵⁾ dar ($F=35^{\circ}$). Terpeneol entsteht aus Terpin durch einfache Wasserabspaltung:



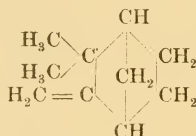
Auch vom Linalool aus gelang es, zum Terpeneol zu kommen. Durch Wasserentziehung entsteht aus Terpeneol der Kohlenwasserstoff Terpinolen $C_{10}H_{16}$, welchen man vorteilhaft durch Einwirkung von Oxalsäure auf festes Terpeneol gewinnt [WALLACH⁶⁾]. Terpinolen, welches ganz rein noch nicht hergestellt ist, hat nach BAEYER⁷⁾ die Konstitution:



Beim weiteren Abbau entsteht Terpinen, eventuell erst Dipenten, und dann Cymol.

- 1) BOUCHARDAT u. OLIVIERO, Compt. rend., Tome CXVI, p. 257 (1893). — 2) Lit.: W. BILTZ, Ber. chem. Ges., Bd. XXXII, p. 995 (1899); K. STEPHAN, Journ. prakt. Chem., Bd. LXII, p. 523 (1900); SCHIMMEL, Bericht 1897; BERTRAM u. GILDEMEISTER, Arch. Pharm., Bd. CCXXVIII, p. 483 (1890); STEPHAN u. HELLE, Ber. chem. Ges., Bd. XXXV, p. 2147 (1902); H. E. BURGESS u. TH. H. PAGE, Proceed. Chem. Soc., Vol. XX, p. 181 (1904). — 3) TILDEN, Ber. chem. Ges., Bd. XII, p. 848 (1879). — 4) WALLACH, Lieb. Ann., Bd. CCXXX, p. 247; Bd. CCXCI, p. 342 (1896); Ber. chem. Ges., Bd. XXVIII, p. 1773 (1895); SEMMLER, ibid., p. 2189 (1895); v. BAEYER, Ber. chem. Ges., Bd. XXVI, p. 2861 (1893). — 5) BOUCHARDAT u. VOIRY, Compt. rend., Tome CIV, p. 996. — 6) WALLACH, Lieb. Ann., Bd. CCXXVII, p. 283; Bd. CCXXX, p. 262; Bd. CCXXXIX, p. 23; Bd. CCLXXV, p. 103 (1892). — 7) v. BAEYER, Ber. chem. Ges., Bd. XXVII, p. 436.

Camphen ist ein dem Pinen nahestehender, und aus ihm, wie schon erwähnt, durch Umlagerung leicht erhaltlicher Terpenkohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$, welcher jedoch in reinem Zustande einen festen, aus Alkohol kristallisierbaren Stoff von $F = 48^\circ$ darstellt [WALLACH¹⁾]. Es ist wie Pinen eine racemische Verbindung. In Pflanzensekreten kommt Linkscamphen, wie besonders BERTRAM und WALBAUM²⁾ zeigten, durchaus nicht selten vor. Bis jetzt ist es nachgewiesen in *Larix sibirica*, *Andropogon Nardus*, *Camphora*, *Valeriana*, Citrusblättern. Rechtscamphen kennt man von *Zingiber* und *Lavandula*. Die Trennung des Camphens von Pinen ist schwierig; man benützt hierzu die Überführung des Camphens durch Erwärmen mit Essigsäure und etwas Mineralsäure in Isoborneol (BERTRAM und WALBAUM); letzteres läßt sich jedoch bei Gegenwart von größeren Pinenmengen von dem aus Pinen gleichzeitig gebildeten Terpeneol nicht fraktionieren. Mit Chromsäure oxydiert liefert Camphen Kampfer, Oxykampfer [KACHLER und SPITZER³⁾]. Die Konstitution des Camphens ist durch BREDT, WAGNER, BOUVEAULT, DODGE⁴⁾ in verschiedener Weise aufgefaßt worden, ohne daß bisher eine endgiltige Entscheidung gefallen wäre. Die WAGNERSche Camphenformel ist:

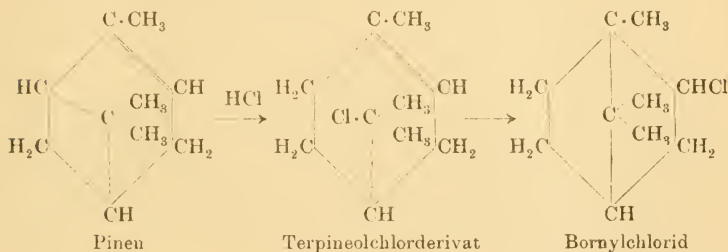


Fenchon, ein von WALLACH⁵⁾ aus Fenchylalkohol, dem Reduktionsprodukte des Fenchons, künstlich dargestellter Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ $F = 158-160^\circ$, könnte nativ noch gefunden werden.

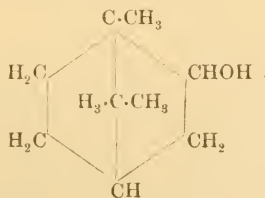
Borneol $C_{10}H_{18}O$, ein Alkohol der Form $C_{10}H_{17}(OH)$, ist aus dem Sekrete von *Dryobalanops* („Borneokampfer“) schon seit 1840 bekannt [PELOUZE⁶⁾]. Borneol ist sowohl als optisch inaktive Modifikation, wie in seinen beiden optisch aktiven Formen als freier Alkohol, sowie als Ester (besonders als Acetat) ein sehr häufiger Sekretbestandteil. Rechtsborneol ist der *Dryobalanops*kampfer. Linksborneol ist vorkommend bei *Blumea balsamifera* DC., neben i-Borneol in *Valeriana*; Linksbornylacetat fanden BERTRAM und WALBAUM⁷⁾ bei *Abies pectinata*, *Tsuga canadensis*, *Pinus nigra*, Nadeln von *Picea excelsa*, *Pinus montana*; *Larix sibirica*, *Satureja*, *Thymus*. Rechtsborneol findet sich auch noch

1) WALLACH, Lieb. Ann., Bd. CCXXX, p. 234. — 2) J. BERTRAM u. H. WALBAUM, Journ. prakt. Chem., Bd. XLIX, p. 15 (1893). Ferner P. H. GOLUBEFF, Chem. Centr., 1888, Bd. II, p. 1622; BOUCHARDAT, Compt. rend., Tome CXVII, p. 1094 (1893); SCHIMMEL, Chem. Centr., 1902, Bd. II, p. 1208; J. SCHINDELMEIER, Chem. Centr., 1903, Bd. I, p. 835. — 3) KACHLER u. SPITZER, Lieb. Ann., Bd. CC, p. 341. — 4) BREDT u. JAGELKI, Lieb. Ann., Bd. CCCX, p. 112 (1900); BOUVEAULT, Bull. soc. chim. (3), Tome XXIII, p. 533 (1900); WAGNER, Ber. chem. Ges., Bd. XXXIII, p. 2124 (1900); SEMMLER, ibid., Bd. XXXV, p. 1016 (1902); DODGE, Chem. Centr., 1902, Bd. II, p. 591; G. WAGNER, St. MOYCHO u. Fr. ZIENKOWSKI, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVII, p. 1032 (1904). — 5) WALLACH, Lieb. Ann., Bd. CCCXLII, p. 149; KONDAKOW u. LUTSCHININ, Journ. prakt. Chem., Bd. LXII, p. 1 (1900); Chemik.-Ztg., Bd. XXV, p. 131 (1901). — 6) PELOUZE, Compt. rend., Tome XI, p. 365 (1840); Ch. GERHARDT, Journ. prakt. Chem., Bd. XXVIII, p. 45 (1843); KACHLER, Ber. chem. Ges., Bd. XI, p. 460 (1878); Lieb. Ann., Bd. CXCIV, p. 86 (1879). — 7) BERTRAM u. WALBAUM, Arch. Pharm., Bd. CCXXXI, p. 290; P. GOLUBEW, Chem. Centr., 1905, Bd. I, p. 97.

in *Rosmarinus* und *Lavandula Spica*¹⁾. Borneol stellt feste kristallinische Massen von kampferähnlichem Geruche, F 205°, dar. Borneol steht in nächster Beziehung zum Laurineenkampfer: wie 1859 BERTELOT²⁾ zeigte, wird Kampfer durch Reduktion in Borneol übergeführt; WALLACH³⁾ hat hierzu als beste Methode die Reduktion mittelst Natrium in alkoholischer Lösung angegeben. Umgekehrt erhält man aus Borneol durch Oxydation Kampfer. Für das verbreitete Vorkommen des Borneols neben Pinen ist die chemische Beziehung beider Terpene von Interesse. BOUCHARDAT und LAFONT⁴⁾ haben dargetan, daß l-Pinen mit Benzoëssäure längere Zeit auf 150° erhitzt Linksborneolbenzoyl ester liefert. Ein Seitenstück hierzu bildet die Umlagerung des Pinen bei Einwirkung von Salzsäure; denn, wie WAGNER und BRYKNER⁵⁾ festgestellt haben, sind die als Pinenchlorhydrate bis dahin beschriebenen Verbindungen keine Pinenderivate, sondern Haloidabkömmlinge von Borneol. Der Übergang von Pinen zu Borneol wird in der Weise erklärt, daß man eine Sprengung des Piceanringes annimmt und eine Bildung von Terpeneolester, aus dem nun durch innere Kondensation Borneol-derivat gebildet werden kann.



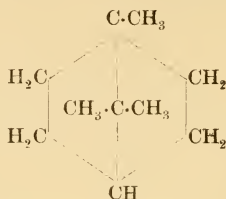
Das Borneol ist der zum Kampfer, seinem Keton, zugehörige sekundäre Alkohol, und man erhält bei der Reduktion der beiden optisch aktiven Kampfermodifikationen auch die entsprechende Form des Borneols. Aus der nunmehr vollständig sichergestellten BREDTschen Kampferkonstitutionsformel folgt als Konstitution des Borneol:



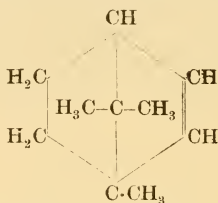
Aus den Borneylhalogenestern entstehen bei der Reduktion mit Zinkstaub

1) Lit.: GERHARDT, *Compt. rend.*, Tome XIV, p. 832 (1842); *Ann. chim. phys.* (3), Tome VII, p. 275 (1843); HIRSCHSOHN, *Pharm. Zeitschr. Rußl.*, 1892, No. 38; KREMERS, *Pharm. Rundsch.*, Bd. XIII, p. 135. — 2) BERTHELOT, *Lieb. Ann.*, Bd. CXII, p. 356 (1859). — 3) WALLACH, *Lieb. Ann.*, Bd. CCXXX, p. 225. — 4) G. BOUCHARDAT u. J. LAFONT, *Compt. rend.*, Tome CII, p. 171 (1886); Tome CXIII, p. 351. — 5) G. WAGNER u. BRYKNER, *Ber. chem. Ges.*, Bd. XXXII, p. 2302 (1899).

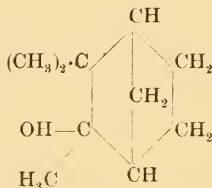
Kohlenwasserstoffe, und zwar aus Bornylchlorid das oben erwähnte Camphen, während das Jodid zunächst Camphan:



und bei dessen Behandlung mit essigsäurem Kali Camphen und das ungesättigte Bornylen, nach WAGNER und BRYKNER¹⁾:



ergibt. Nach den Untersuchungen von BERTRAM und WALBAUM²⁾ entsteht sowohl bei der Reduktion des Kampfers zu Borneol neben diesem, als auch bei der Oxydation des Camphen ein dem Borneol isomerer Alkohol, das Isoborneol, welches in der Natur bisher nicht beobachtet wurde. SEMMLER³⁾ erklärt Isoborneol für einen tertiären Alkohol, der ein anderes Kohlenstoffskelett als Borneol besitzt. Durch Wasserabspaltung bildet Isoborneol viel leichter Camphen, als das Borneol. Nach WAGNER ist Isoborneol:



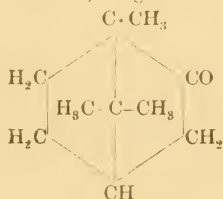
Bornylacetat ist eine gut kristallisierende Substanz (F 29 °). Zur Charakterisierung des Borneols läßt sich auch das durch Einwirkung von Phenylisocyanat entstehende Bornylphenylurethan verwenden (F 138 °).

Das Keton des Borneols ist der Kampfer, welcher wie Borneol, in zwei optisch aktiven Modifikationen aus pflanzlichen Sekreten bekannt ist. Rechtskampfer ist der altbekannte Laurinenkampfer, welchen man außer aus einigen Cinnamomum (Camphora)-Arten aber aus dem Pflanzenreiche nicht kennt. Die Handelsware stammt von Cinnamomum Camphora (L.), und zwar aus den Sekretbehältern des Stammes; indes ist

1) G. WAGNER u. W. BRYKNER, Ber. chem. Ges., Bd. XXXIII, p. 2121 (1900). Ferner KONDAKOW, Journ. prakt. Chem., Bd. LXVII, p. 280 (1903). — 2) BERTRAM u. WALBAUM, Journ. prakt. Chem., Bd. XLIX, p. 1. — 3) SEMMLER, Ber. chem. Ges., Bd. XXXIII, p. 774 (1900); L. BOUVEAULT u. G. BLANC, Compt. rend., Tome CXL, p. 93 (1905).

das Sekret aller Teile dieses Baumes reich an Kampferöl. Die Physiologie der Entstehung des Kampfers wurde zuletzt durch TSCHIRCH und SHIRASAWA ¹⁾ studiert: nach diesen Mitteilungen verändert sich im Laufe der Entwicklung der Sekretbehälter die chemische Beschaffenheit des Sekretes, anfangs ist das Öl gelb, später farblos und leicht flüchtig und scheidet leicht Kampfer aus; offenbar handelt es sich um Oxydationsprozesse. Eine Ergänzung durch analytische Untersuchung des Sekretes in verschiedenen Entwicklungsstadien der Sekretbehälter steht noch aus. Die außerordentlich zahlreichen Bestandteile des rohen Kampferöls des Handels, von denen (neben 20—23 Proz. Kampfer) Linkspinen, Limonen, Dipenten, Terpeneol, Cineol, Sesquiterpen, Safrol, Eugenol genannt seien, haben OISHI und YOSHIDA ²⁾ ermittelt. ROCHLEDER'S Angabe über Vorkommen von Kampfer bei *Salvia* und *Valeriana* ³⁾ ist unbestätigt, wengleich oft zitiert. Linkskampfer ist durch CHAUTARD ⁴⁾ in *Pyrethrum Parthenium* („*Matricariakampfer*“) als vereinzelt merkwürdiges Vorkommnis konstatiert worden. Von großem Interesse ist die Auffindung von Kampfer im Hautsekrete eines Tausendfüßlers: *Polyzonium rosalbum* [COOK ⁵⁾] im Tierreiche.

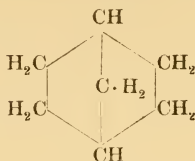
Der reine Kampfer, eine durchscheinende kristallinische Masse von dem bekannten charakteristischen Geruche, schmilzt bei 175°, ist sublimierbar, seine spezifische Drehung ist nach LANDOLT +55,6°. Mit der Chemie des Kampfers, die ASCHAN ⁶⁾ neuestens in einer trefflichen Monographie zusammengefaßt hat, befaßten sich schon die Chemiker des 17. Jahrhunderts (LEMERY 1675, kannte schon die bei der Oxydation des Kampfers mit HNO₃ entstehende Kampfersäure), und heute darf die Kampferchemie, zumal nach dem Einfügen des Schlußsteines durch die schöne Synthese der Kampfersäure durch KOMPPA, als ein wohlausgebautes Gebiet gelten. Die Konstitution des Kampfers wird zweifellos durch das von BREDT ⁷⁾ aufgestellte Schema:



richtig aufgefaßt. Durch Reduktion liefert Kampfer den sekundären Alkohol Borneol. Die Ketonnatur des Kampfers wird ferner durch die Bildung eines Phenylhydrazons und eines Oxims bewiesen⁸⁾. Die Re-

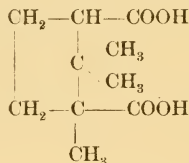
1) TSCHIRCH u. H. SHIRASAWA, Arch. Pharm., Bd. CCXL, p. 257 (1902); SHIRASAWA, Bull. Agric. Coll. Tokyo, Vol. V, p. 373 (1903). — 2) H. OISHI, Chem. News, Vol. L, p. 275 (1884); YOSHIDA, Journ. chem. soc., 1885, p. 779. — 3) FR. ROCHLEDER, Lieb. Ann., Bd. XLIV, p. 1 (1842). — 4) J. CHAUTARD, Journ. prakt. Chem., Bd. XLV, p. 45 (1848); Pogg. Ann., Bd. XC, p. 622 (1853). — 5) O. F. COOK, Science, Tome XII, p. 516 (1900). — 6) O. ASCHAN, Die Konstitution des Kampfers, 1903. — 7) BREDT, Ber. chem. Ges., Bd. XXVI, p. 3047 (1894). Von anderen Versuchen Konstitutionsformeln des Kampfers aufzustellen sei nur erwähnt V. MEYER, Ber. chem. Ges., Bd. III, p. 116 (1870); KEKULÉ, ibid., Bd. VI, p. 929 (1873); BOUVEAULT, Bull. soc. chim. (3), Tome VII, p. 403 (1892); KANNONIKOW, Ber. chem. Ges., Bd. XVI, p. 3050; TIEMANN, ibid., Bd. XXVIII, p. 1079 (1895). — 8) Hierzu NÄGELI, Ber. chem. Ges., Bd. XVI, p. 497 (1883); BECKMANN, Lieb. Ann., Bd. CCL, p. 354; BALBIANO, Ber. chem. Ges., Bd. XIX, Ref. 553 (1886).

duktionsprodukte des Borneols, Camphen, Camphan wurden schon erwähnt; in letzter Linie wäre der Stammkohlenwasserstoff des Kampfers das Norcamphan:

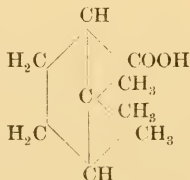


welches ZELINSKY¹⁾ darzustellen versucht hat. Daß der Kampfer als ein mit Cymol zusammenhängender Stoff gelten muß, zeigten die Versuche von DELALANDE, DUMAS, FLEISCHER und KEKULÉ²⁾ über Bildung von p-Cymol und Carvacrol durch Reduktion des Kampfers.

Bei der Oxydation des Kampfers mit Salpetersäure entstehen als Hauptprodukte Kampfersäure $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4$, welche KOSEGARTEN³⁾ 1785 zuerst rein darstellte, und Camphoronsäure, ferner nach BREDT⁴⁾ Oxalsäureester, Dimethylmalonsäureester, Bernsteinsäure- und Trimethylbernsteinsäureester. Die Kampfersäure, eine zweibasische Säure, deren Eigenschaften LIEBIG und LAURENT⁵⁾ genau feststellten, hat bereits den sechsgliedrigen Hexamethylenring aufgespalten. BREDT⁶⁾ hat bewiesen, daß der Kampfersäure als Konstitutionsschema das nachstehende zu geben ist:

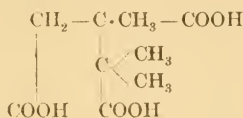


Schon KEKULÉ faßte die Bildung der Kampfersäure zutreffend auf als Sprengung des Hydrobenzohrings an der CO-Gruppe und Oxydation der Kettenbruchstücke. Daß die Kampfersäure keine Doppelbindung enthält, folgte schon aus den Beobachtungen von BAMBERGER⁷⁾. Als Zwischenprodukt zwischen Kampfer und Kampfersäure ist die einbasische Campholsäure $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$ oder:

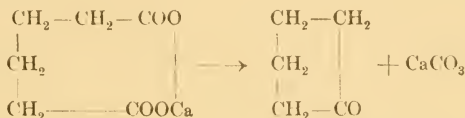


1) N. ZELINSKY, Ber. chem. Ges., Bd. XXXIV, p. 3798 (1901). — 2) DELALANDE, Ann. chim. phys. (3), Tome I, p. 120; A. FLEISCHER u. KEKULÉ, Ber. chem. Ges., Bd. VI, p. 934 (1873); H. SCHRÖTTER, ibid., Bd. XIII, p. 1621 (1880). 3) KOSEGARTEN, Dissertatio de camphora, Göttingen 1785; R. BRANDES, Schweigg. Journ., Bd. XXXVIII, p. 269 (1823). — 4) J. BREDT, Ber. chem. Ges., Bd. XXVII, p. 2092 (1894). — 5) J. LIEBIG, Pogg. Ann., Bd. XX, p. 41 (1830); A. LAURENT, Ann. chim. phys. (2), Tome LXIII, p. 207 (1836). — 6) S. Ann. 7, p. 673. — 7) E. BAMBERGER, Ber. chem. Ges., Bd. XXIII, p. 218 (1890); V. MEYER, ibid., Bd. III, p. 116 (1870).

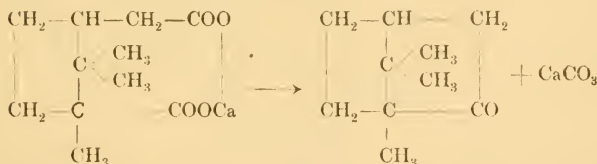
anzusehen. Die dreibasische Camphoronsäure ist als weiteres Oxydationsprodukt der Kampfersäure aufzufassen. PERKIN und THORPE¹⁾ haben bewiesen, daß es sich um $\alpha\alpha\beta$ -Trimethylkarballylsäure handelt. und Camphoronsäure stimmt mit der synthetischen Trimethylkarballylsäure völlig überein. Camphoronsäure ist:



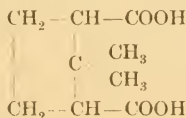
BREDT und ROSENBERG²⁾ gelang es zuerst, von dem Homologen der Kampfersäure aus Kampfer synthetisch darzustellen. Adipinsaurer Kalk liefert nach einer von WISLICENUS entdeckten Reaktion bei der trockenen Destillation das einfachste fünfgliedrige cyclische Keton, Oxypentamethylen:



Die Adipinsäure der Kampferreihe, die Homokampfersäure, gibt nun nach der analogen Reaktion Kampfer:



Die Homokampfersäure stellt man durch Verseifung des Cyankampfers dar. Die vollständige Synthese der Kampfersäure und damit des Kampfers selbst ist in neuester Zeit KOMPPA³⁾ gelungen über die „Apokampfersäure“



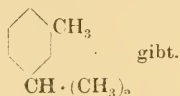
Durch Einwirkung von AlCl_3 gelang es DEBIERNE⁴⁾, aus Rechtskampfer racemischen Kampfer darzustellen.

Über quantitative Kampferbestimmung sind die Angaben von

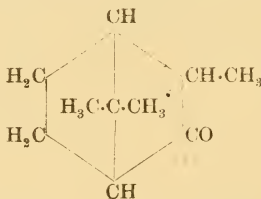
1) PERKIN jun., Proc. chem. soc., 1896; Chem. News, Vol. LXXIV, p. 286 (1896); PERKIN u. THORPE, Proc. chem. soc., 1896/97, p. 72; Journ. chem. soc., Vol. LXXI, p. 1169 (1897); BREDT, Ber. chem. Ges., Bd. XVIII, p. 2990; Lieb. Ann., Bd. CCXCIX, p. 131 (1897); ASCHAN, ibid., Bd. CCCII, p. 51 (1898). — 2) J. BREDT u. M. v. ROSENBERG, Lieb. Ann., Bd. CCLXXXIX, p. 1 (1895); HALLER, Compt. rend., Tome CXXII, p. 293, 446 (1896). — 3) G. KOMPPA, Ber. chem. Ges., Bd. XXXIV, p. 2472 (1901); Bd. XXXVI, p. 4332 (1903). — 4) A. DEBIERNE, Compt. rend., Tome CXXVIII, p. 1110 (1899).

FOERSTER¹⁾ zu vergleichen. Die toxischen Wirkungen des Kampfers auf pflanzliches Protoplasma behandelte CONWENTZ²⁾.

Fenchon, vorkommend in der zwischen 190—200° siedenden Fraktion des ätherischen Öles der Früchte von *Foeniculum*, eine dem Kampfer isomere Substanz $C_{10}H_{16}O$, war schon CAHOUS³⁾ bekannt, doch wurde es erst durch WALLACH⁴⁾ eingehend untersucht. Der frühere Namen „Fenhol“ wurde wie beim „Carvol“ nach Erkenntnis der Ketonnatur dieses Terpens abgeändert. Das *Foeniculum*terpen ist Rechtsfenchon, in Thuja fand WALLACH⁵⁾ das Linksfenchon auf. (22—25 Proz.) Fenchon ist eine Flüssigkeit von kampferartigem Geruche, in der Kälte erstarrend, F 5—6°. Kp 192°. Fenchon ist eine gesättigte Verbindung, wie Kampfer, und hat Ketoncharakter: es liefert ein Oxim und bei der Reduktion einen sekundären Alkohol: Rechts- und Linksfenchylalkohol. BOUCHARDAT und LAFONT⁶⁾ wollten das Isoborneol mit Rechtsfenchylalkohol identifizieren. Wichtig ist die Feststellung WALLACHS gewesen, daß Fenchon, mit P_2O_5 destilliert, nicht wie Kampfer p-Cymol, sondern m-Cymol

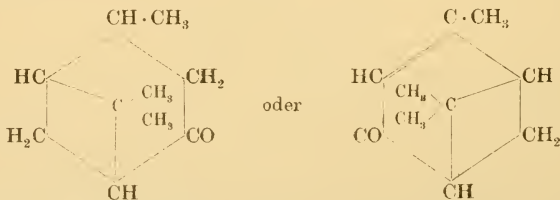


Deswegen wurde dem Fenchon die sonst dem Kampfer analoge Konstitution:



zugeteilt. Nach TARDY⁷⁾ sind zur Charakterisierung des Fenchons die kristallisierbaren Naphtofenchone zu verwenden. Fenchon vermag Nitrozellulose aufzulösen.

Verbenon ist ein durch KERSCHBAUM⁸⁾ aus *Lippia citriodora* (Verbenaceae) angegebenes optisch aktives Keton der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O$ oder $C_{10}H_{14}O$. Es ist ein farbloses Öl von Kampfergeruch. Als Konstitutionsformel wurde angenommen:



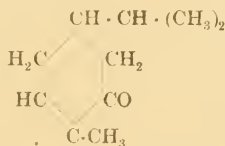
worin also eine Brückenbindung, wie im Pinen vorkommt.

1) F. FOERSTER, Ber. chem. Ges., Bd. XXIII, p. 2981 (1890). — 2) H. CONWENTZ, Bot. Zug., 1874, p. 401. — 3) CAHOUS, Ann. chim. phys. (3), Tome II, p. 303. — 4) WALLACH u. HARTMANN, Lieb. Ann., Bd. CCLIX, p. 309 (1890);

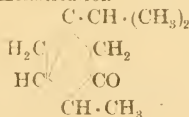
III. Gruppe des Thujon.

Thujon ist ein ziemlich verbreitet vorkommendes Terpenketon. Aus den jungen Teilen der Zweigsysteme von *Thuja occidentalis* beschrieben schon SCHWEIZER, später JAHNS⁹⁾ Terpene als Thujon und Thujol, doch hat erst WALLACH gezeigt, daß im Thujasekret zwei Ketone von charakteristischen Eigenschaften und isomerer Zusammensetzung: Linksfenchon und Thujon vorkommen. Das von SEMMLER¹⁰⁾ aus *Tanacetum vulgare* beschriebene Tanaceton, das Absinthol aus Wermut [BEILSTEIN und KUPFER¹¹⁾], das Salviol als *Salvia officinalis* [PATTISON und MUIR¹²⁾], ferner das Keton aus *Artemisia Barrelieri* erwiesen sich sämtlich im Laufe der Zeit als identisch mit Thujon.

Die Chemie des Thujons wurde eingehend bearbeitet durch WALLACH, SEMMLER, TSCHUGAEFF u. a. Forscher¹³⁾, ohne jedoch noch völlig zum Abschlusse gekommen zu sein. Für Thujon charakteristisch ist sein kristallisierbares Tribromid F 121⁰ (WALLACH). Es gibt ein festes Oxim, und liefert bei Reduktion den gesättigten Thujilalkohol (SEMMLER). Thujon ist flüchtig, Kp. 203°, optisch aktiv, rechtsdrehend, geht durch höhere Temperatur oder Säurewirkung in Isomere über. Hiervon sind wichtig das Carvotanacetone und das Isothujon. Bei der Reduktion des Carvotanacetone entsteht nach SEMMLER Tetrahydrocarveol. Dem Carvotanacetone gab SEMMLER die Konstitution eines ungesättigten Tetrahydrocarvon:



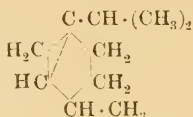
und für Thujon wurde die Konstitution



als die wahrscheinlichste aufgestellt.

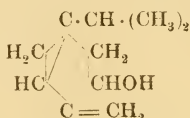
Bd. CCLXIII, p. 129 (1891); Bd. CCLXXII, p. 104; Bd. CCLXXXIV, p. 324 (1895); Bd. CCC, p. 294 (1898); Bd. CCCXV, p. 273 (1901); H. CZERNY, Ber. chem. Ges., Bd. XXXIII, p. 2287 (1900). — 5) WALLACH, Lieb. Ann., Bd. CCLXXII, p. 102. — 6) BOUCHARDAT u. LAFONT, Compt. rend., Tome CXXVI, p. 755 (1898). — 7) E. TARDY, Bull. soc. chim. (3), Tome XXVII, p. 603 (1902). — 8) M. KERSCHBAUM, Ber. chem. Ges., Bd. XXXIII, p. 885 (1900). — 9) SCHWEIZER, Journ. prakt. Chem., Bd. XXX, p. 376 (1843); Lieb. Ann., Bd. LII, p. 398; E. JAHNS, Arch. Pharm., Bd. CCXXI, p. 748 (1883); TSCHIRCH, Zeitschr. österr. Apoth.-Ver., 1893, No. 6. — 10) FR. W. SEMMLER, Ber. chem. Ges., Bd. XXV, p. 3343 (1892); BRUYLANTS, ibid., Bd. XI, p. 449 (1878). — 11) BEILSTEIN u. KUPFER, Lieb. Ann., Bd. CLXX, p. 290. — 12) PATTISON, MUIR u. SUGIURA, Ber. chem. Ges., Bd. XIII, p. 2088 (1880); Pharm. journ. Tr. (3), Vol. VIII, p. 191 (1877); MUIR, Journ. chem. soc., Vol. XXXVII, p. 678 (1880); WALLACH, Lieb. Ann., Bd. CCLXXV, p. 179 (1893); Bd. CCLXXIX, p. 383; Bd. CCLXXXVI, p. 90. — 13) WALLACH, Lieb. Ann., Bd. CCLXXV, p. 197; Bd. CCLXXXVII, p. 159 (1893); Bd. CCLXXXVI, p. 90 (1895); Bd. CCCXXIII, p. 333 (1902); Ber. chem. Ges., Bd. XXX, p. 423 (1897); SEMMLER, ibid., Bd. XXV, p. 3344; Bd. XXVII, p. 898 (1894); Bd. XXX, p. 429 (1897); Bd. XXXIII, p. 275 (1900); ibid., p. 2454; Bd. XXXVI, p. 4367; KONDAKOW, Chemik.-Ztg., Bd. XXVI, p. 720 (1902); TSCHUGAEFF, Ber. chem. Ges., Bd. XXXIII, p. 3118 (1900); Bd. XXXIV, p. 2276 (1901); C. HARRIES, ibid., p. 1924; L. TSCHUGAEFF, ibid., Bd. XXXVII, p. 1481 (1904); WALLACH u. E. BÖCKER, Lieb. Ann., Bd. CCCXXXVI, p. 247 (1904).

Nach SEYLER¹⁾ würde ein im Salbeöl vorkommender Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ Salven mit dem Thujen, dem Stammkohlenwasserstoffe des Thujons:

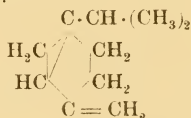


identisch sein.

Sabinol ein von FROMM²⁾ im Sekrete von *Juniperus Sabina* entdecktes. mit Thujon isomeres Terpen, ist ein ungesättigter Alkohol $C_{10}H_{15}(\text{OH})$. Mit KMnO_4 oxydiert, liefert es α -Tanacetondikarbonsäure $C_9H_{14}O_4$. Mit wasserentziehenden Mitteln behandelt, gibt Sabinol leicht p-Cymol. Nach SEMMLER³⁾ Untersuchungen hat das Sabinol die Konstitution:



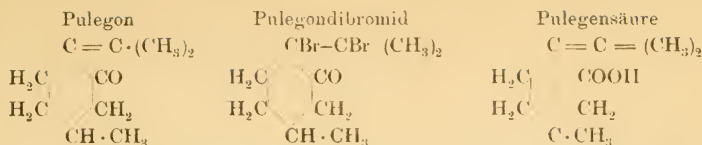
steht also mit dem Thujon in naher Beziehung. Es gehört aber in die „Pseudoklasse“ der Terpene. SEMMLER⁴⁾ fand im Sabinaöl auch einen neuen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$: Sabinen auf, welcher zu 30 Proz. Ausbeute erhalten wird: Kp. $162-166^\circ$. Sabinen entspricht in seiner Konstitution dem Schema:



IV. Gruppe des Menthon.

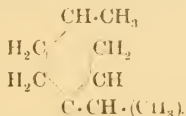
Pulegon, ein Keton $C_{10}H_{16}O$, der als Hauptbestandteil (80 Proz.) im Sekrete von *Mentha pulegium* [BECKMANN und PLEISSNER⁵⁾] und von *Hedeoma pulegoides* Pers. beobachtet wurde, ist ein minzeartig riechendes Öl, welches sich mit Hilfe der Natriumbisulfitmethode isolieren läßt. Es gibt die SCHIFFSche Reaktion, reduziert AgNO_3 ; zum Nachweise dient die Herstellung der Bisnitroverbindung $(C_{10}H_{15}NO_2)_2$: 2 ccm Pulegon, 2 ccm Ligroin und 1 ccm Amylnitrit werden unter Kühlung gemengt und eine Spur HCl zugefügt, worauf die Masse zu einem Kristallbrei erstarrt, unter Blaufärbung der darüberstehenden Lösung. Pulegon gibt mit Natrium reduziert Linksmenthol. Wenn das Pulegon-dibromid mit alkoholischem Natron behandelt wird, entsteht unter Spaltung des Hydrobenzolringes Pulegensäure. SEMMLER⁶⁾ stellte für das Pulegon die von WALLACH⁶⁾ bestätigte Formel auf:

1) H. SEYLER, Ber. chem. Ges., Bd. XXXV, p. 550 (1902). — 2) E. FROMM, ibid., Bd. XXXI, p. 2025 (1898); Bd. XXXIII, p. 1191 (1900). — 3) SEMMLER, ibid., Bd. XXXIII, p. 1459 (1900). — 4) SEMMLER, ibid., p. 1455; Bd. XXXV, p. 2045 (1902). — 5) BECKMANN u. PLEISSNER, Lieb. Ann., Bd. CCLXII, p. 1 (1891); v. BAEYER u. HENRICH, Ber. chem. Ges., Bd. XXVIII, p. 652 (1895); BAEYER u. PRENTICE, ibid., Bd. XXIX, p. 1078; TETRY, Chem. Centr., 1902, Bd. I, p. 933. Pulegon aus *Mentha javanica*: VAN DER WIELEN, Pharm. Weekbl., Bd. XLI, p. 1081 (1904). — 6) SEMMLER, Ber. chem. Ges., Bd. XXV, p. 3513 (1892); WAL-



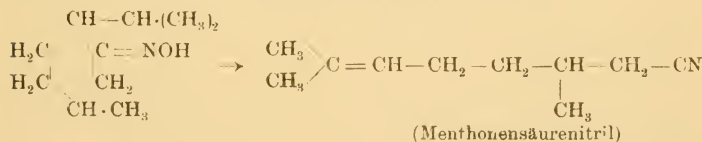
Bisher ist nur Rechtspulegon bekannt. Wichtig ist die Synthese des Pulegons über Isopulegon aus Citronellal [TIEMANN und SCHMIDT¹⁾].

Menthen, ein schon 1839 von WALTHER²⁾ künstlich aus Menthol gewonnener Terpenkohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$, ist wahrscheinlich in *Mentha piperita* in geringer Menge vorhanden, ferner auch im Thymusöl [ANDRES und ANDREJEFF³⁾]. Ein schwach riechendes Öl, Kp. 167°, rechtsdrehend. Als Konstitution ist anzunehmen das Schema:



LABBÉ charakterisierte das Menthen durch das Nitrosochlorid, sowie durch die Oxydation zu Cymol und Terephthalsäure in alkalischer $KMnO_4$ -Lösung.

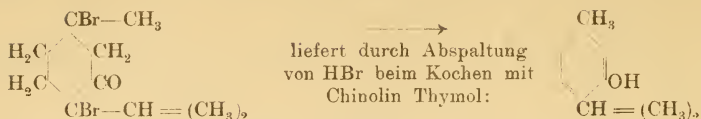
Menthon, das Keton $C_{10}H_{16}O$ aus dem Pfefferminzöl [12 Proz.]⁴⁾ und aus *Mentha pulegium*; auch vom „Bourbongeraniumöl“ angegeben. Es handelt sich um Linksmenthon. In seiner berühmten Menthonarbeit zeigte BECKMANN⁵⁾, daß das Linksmenthon bei der Einwirkung von Säuren in Rechtsmenthon übergeht: es handelt sich nicht um Übergang optischer Antipoden, sondern um Umlagerung von cis- und trans-Form, man kann durch Mischung von Links- und Rechtsmenthon kein racemisches Produkt gewinnen. Menthon liefert ein Oxim, keine Bisulfitverbindung; zum Nachteile wichtig ist das Menthonsemikarbazon [WALLACH⁶⁾]. WALLACH⁷⁾ zeigte, daß das Linksmenthonoxim bei Wasserabspaltung unter Ringöffnung in das Nitril einer aliphatischen Säure übergeht:



deren zugehöriger Aldehyd mit Citronellal nicht identisch ist. Das Dibrommethon:

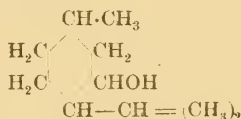
LACH, Lieb. Ann., Bd. CCLXXXIX, p. 337 (1896); ENDE, Chem. Centr., 1894, Bd. I, p. 743. Über Pulegensäure: BOUVEAULT u. TÉTRY, Bull. soc. chim. (3), Bd. XXVII, p. 307 (1902); WALLACH, Lieb. Ann., Bd. CCCXXVII, p. 125 (1903).

1) TIEMANN u. SCHMIDT, Ber. chem. Ges., Bd. XXX, p. 22 (1897); HARRIES u. RÖDER, ibid., Bd. XXXII, p. 3357 (1899). — 2) WALTHER, Lieb. Ann., Bd. XXXII, p. 289 (1839). — 3) G. ANDRES u. ANDREJEFF, Ber. chem. Ges., Bd. XXV, p. 609 (1892); LABBÉ, Bull. soc. chim. (3), Tome XIX, p. 1009 (1898). — 4) Vgl. SCHMEL, Bericht 1895, p. 56; POWER u. KLEBER, ibid.; ANDRES u. ANDREJEFF, Ber. chem. Ges., Bd. XXIV, p. 560; Bd. XXV, p. 609. — 5) BECKMANN, Lieb. Ann., Bd. CCLXII, p. 31 (1891). — 6) WALLACH, Ber. chem. Ges., Bd. XXVIII, p. 1955. — 7) WALLACH, Lieb. Ann., Bd. CCLXXVIII, p. 302 (1894); Bd. CCXCVI, p. 120 (1897).



[BECKMANN und EICKELBERG¹⁾], BARBIER und BOUVEAULT²⁾ haben die Überführung von Rhodinal (Citronellal) in Linksmenthon bewerkstelligt. Die Konstitution des Menthons folgt aus den Oxydationsprodukten. Wie aus Pulegon und Menthol, so wird auch hier bei der Einwirkung von KMnO_4 β -Methyladipinsäure gebildet [ARTH, MANASSE und RUPE, BECKMANN³⁾]. Die Synthese eines inaktiven Menthon ist durch EINHORN und KLAGES⁴⁾ vollständig durchgeführt worden.

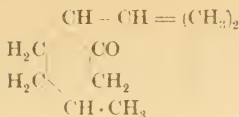
Menthol $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$ ist der zum Menthon zugehörige sekundäre Alkohol, welcher den Hauptbestandteil des Pfefferminzöls bildet, aus dem er in der Kälte direkt auskristallisiert; es ist auch im Pulegiumöl vorhanden. Es handelt sich um Linksmenthol. Offenbar geht im Stoffwechsel das gleichzeitig vorhandene Menthon aus Menthol hervor. Eine Bestimmungsmethode für Menthol in Terpengemischen haben POWER und KLEBER⁵⁾ angegeben. Unter Benutzung derselben fand CHARABOT⁶⁾ im französischen Pfefferminzöl 44–46 Proz. Gesamtmenthol, hiervon frei 35,7–39,4 Proz., das übrige als Ester, und 8,8–9,6 Proz. Menthon. Linksmenthol bildet in Wasser wenig lösliche Kristalle von F 42° und Pfefferminzgeruch. Durch Oxydation mit Chromsäuregemisch erhält man nach BECKMANN'S Vorschrift daraus leicht Menthon⁷⁾. Mit P_2O_5 liefert Menthol Menthene, mit HJ Hexahydrocymol: BERKENHEIM⁸⁾. Die mit Eisessig entstehende blaue Farbenreaktion [WELMANS⁹⁾] beruht wohl auf Oxydationsvorgängen, und gelingt mit verschiedenen oxydierenden Mitteln. Die Konstitution von Menthol ist:



Calaminthon, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ ein von GENVRESSE¹⁰⁾ von Calamintha Nepeta angegebenes Keton; soll bei der Reduktion durch naszierenden Wasserstoff Menthol liefern.

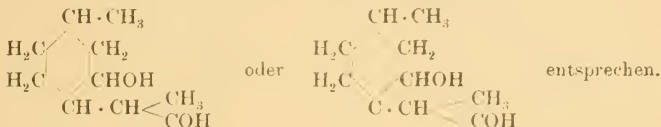
Barosmaketon $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ neben Rechtslimonen, Dipenten in den Blättern von Barosma betulinum und serratum, ist nach KONDAKOW und BACHTSCHIEW¹¹⁾ ein mentholartiges kristallisierbares Keton, welches bei der Reduktion Rechtsmenthol gibt. Nach seiner Konstitution:

1) E. BECKMANN u. H. EICKELBERG, Ber. chem. Ges., Bd. XXIX, p. 418 (1896). — 2) BARBIER u. BOUVEAULT, Compt. rend., Tome CXXII, p. 737 (1896). — 3) ARTH, Ann. chim. phys. (6), Tome VII, p. 433 (1886); O. MANASSE u. RUPE, Ber. chem. Ges., Bd. XXVII, p. 1818 (1897); N. SPERANSKI, Chem. Centr., 1902, Bd. I, p. 1221; MARKOWNIKOFF, ibid., 1903, Bd. II, p. 287. — 4) EINHORN u. KLAGES, Ber. chem. Ges., Bd. XXXIV, p. 3793 (1901); A. HALLER u. C. MARTINE, Compt. rend., Tome CXL, p. 130 (1905). — 5) POWER u. KLEBER, Arch. Pharm., Bd. CCXXXII, p. 649 (1895). — 6) E. CHARABOT, Bull. soc. chim. (3), Tome XIX, p. 117 (1898). — 7) E. BECKMANN, Lieb. Ann., Bd. CCL, p. 322; Verhandl. Naturforscher-Vers. Kassel, 1903, Bd. II (1), p. 110. — 8) A. BERKENHEIM, Ber. chem. Ges., Bd. XXV, p. 686 (1892); F. A. SIEKER u. KREMERS, Chem. Centr., 1892, Bd. II, p. 479; E. JÜNGER u. KLAGES, Ber. chem. Ges., Bd. XXIX, p. 314 (1896). — 9) P. WELMANS, Pharm. Ztg., Bd. XLVI, p. 532, 591 (1901). — 10) P. GENVRESSE u. CHAPLAY, Compt. rend., Tome CXXXVI, p. 387 (1903). — 11) J. KONDAKOW u. N. BACHTSCHIEW, Journ. prakt. Chem., Bd. LXIII, p. 49 (1901).



ist es vielleicht Rechtsmenthon?

Das von FLÜCKIGER¹⁾ aus den Barosmablättern angegebene Diosphenol ist nach BIALOBRZESKI²⁾ ein Phenolaldehyd $\text{C}_9\text{H}_{14}(\text{OH})(\text{COH})$; nach KONDAKOW³⁾ hat es die Zusammensetzung $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$ oder $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$, gibt bei der Reduktion mit Na inaktives Menthol, mit Phosphor und JH Hexahydro-p-cymol und soll entweder der Konstitution:

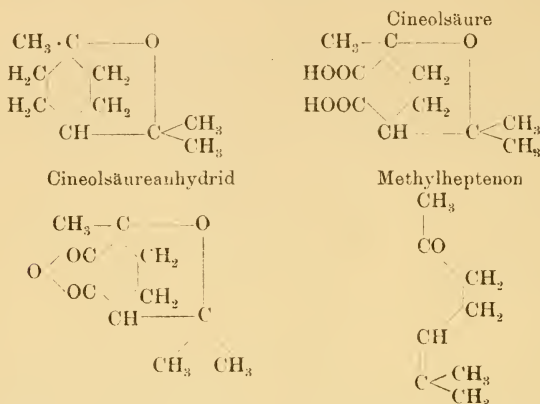


V. Cineol.

Cineol $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ ist ein äußerst verbreiteter Sekretbestandteil, den WALLACH und BRASS⁴⁾ 1884 aus *Artemisia Cina* ganz rein darstellten, und welcher wie WALLACH, JAHNS und andere⁵⁾ nachwiesen, mit vielen früher unterschiedenen Terpenen identisch ist. So mit dem Cajeputol, Eucalyptol und anderen. Von Fundorten des Cineols seien angeführt⁶⁾ die Sekrete von *Eucalyptus globulus*, *Melaleuca* (66 Proz. Cineol), *Myrtus Cheken*, von *Lavandula spica*, *Rosmarinus*, *Salvia*, von *Laurus nobilis*, *Daucus Carota*, von Zingiber, *Curcuma Zedoaria*, *Alpinia*. Cineol kann scharf nachgewiesen werden durch die Jodolprobe von HIRSCHSOHN⁷⁾. Cineolhaltige Proben lösen das Jodol zunächst in größerer Menge auf, wenn man schwach erwärmt, dann scheidet sich aber eine Jodolverbindung des Cineols als graugrüner kristallinischer in Alkohol löslicher Niederschlag aus. WALLACH und GILDEMEISTER⁸⁾ verwendeten zur Identifizierung das Cineolhydrobromid $\text{C}_{10}\text{H}_{18}(\text{OH})\text{Br}$. Reines Cineol ist eine kamferartig riechende optisch inaktive Flüssigkeit von Kp. 177°. Cineol steht, wie WALLACH nachgewiesen hat, mit vielen Terpenen in chemischer Beziehung. Es entsteht aus Terpinhydrat und Terpeneol beim Kochen mit Säuren; Cineol liefert ferner bei Einwirkung alkoholischer H_2SO_4 Terpinen und Terpinolen: Bromwasserstoff und Eisessig läßt aus Cineol cis-Dipentenbromhydrat entstehen. Mit KMnO_4 oxydiert gibt Cineol die Cineolsäure $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_5$, für welche das in siedendem Wasser unlösliche Kalksalz

1) FLÜCKIGER, Ber. chem. Ges., Bd. XIII, p. 2088 (1880); Just bot. Jahresber., 1880, Bd. I, p. 420. Ferner MAISCH, Amer. journ. pharm., Vol. LIII, p. 331 (1881); Y. SHIMOYAMA, Arch. Pharm., Bd. CCXXVI, p. 403 (1888). — 2) BIALOBRZESKI, Chem. Centr., 1896, Bd. II, p. 551. — 3) KONDAKOW, Journ. prakt. Chem., 1896, p. 433; Bd. LXIII, p. 49 (1901). — 4) WALLACH u. W. BRASS, Lieb. Ann., Bd. CCXXV, p. 291 (1884); Bd. CCXXXIX, p. 22. — 5) WALLACH, l. c.; E. JAHNS, Arch. Pharm., Bd. CCXXIII, p. 53 (1885). — 6) FAUST u. HOMEYER, Ber. chem. Ges., Bd. VII, p. 63 (1874); POEHL, Chem. Centr., 1877, p. 791; VOIRY u. BOUCHARDAT, Compt. rend., Tome CVI, p. 551, 1419, 1538 (1890); LANDSBERG, Arch. Pharm., Bd. CCXXVIII, p. 85 (1890); WEBER, Lieb. Ann., Bd. CCXXXVIII, p. 90; WALLACH, ibid., Bd. CCLII, p. 94; JAHNS, Arch. Pharm., Bd. CCXXVII, p. 174. UMNEY u. BENNETT, Chem. Centr., 1905, Bd. I, p. 821. — 7) ED. HIRSCHSOHN, Chem. Centr., 1893, Bd. I, p. 503. — 8) WALLACH u. GILDEMEISTER, Lieb. Ann., Bd. CCXLVI, p. 268 (1888); Bd. CCLVIII, p. 319 (1890).

charakteristisch ist. Das Cineolsäureanhydrid liefert in der trockenen Destillation Methylheptenon, CO_2 und CO . Der Cineolsauerstoff ist weder Keton-O noch Hydroxyl-O noch Aldehyd-O, sondern ist in Äthylenoxyd-artiger Bindung anzunehmen. Cineol ist wegen der Beziehung zu Terpin:



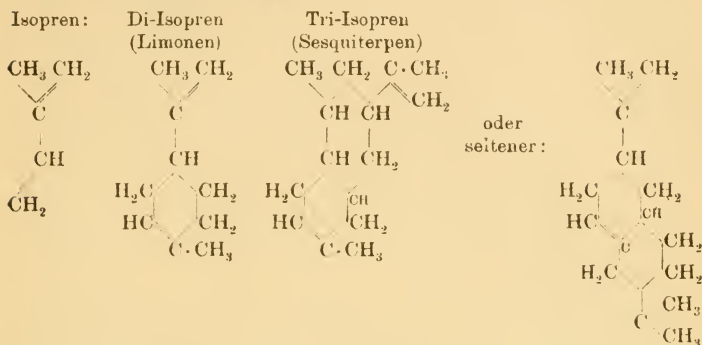
Beziehungen zu den aliphatischen Terpenen finden sich somit in allen Gruppen der natürlichen Cykloterpene. Eudesmol $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ von BAKER und SMITH¹⁾ für das Öl aus den Blättern vieler australischer Eucalyptusarten angegeben, besonders von *Eu. macrorrhyncha*, bildet Nadeln von F 80°; soll bei der Oxydation mit HNO_3 i-Camphoronsäure ergeben. Die erwähnten Autoren halten es für ein Zwischenprodukt bei der Bildung des Cineols in den Blättern. Eudesmiasäure $\text{C}_{13}\text{H}_{17} \cdot \text{COOH}$ ist durch SMITH für *Eucal. aggregata* angegeben. Eine cineolartige Bindung des Sauerstoffes soll auch in dem von THOMS und BECKSTROEM²⁾ beschriebenen Calameon $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}_2$ des Acorusöls anzunehmen sein.

B. Sesquiterpene.

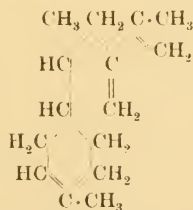
Die Kenntnisse von den Sesquiterpenkohlenwasserstoffen $\text{C}_{15}\text{H}_{24}$ und ihren Derivaten sind um sehr vieles geringer, als der Einblick, welcher sich bereits in das Gebiet der eigentlichen Terpene eröffnet hat. Die Abscheidung der Gruppe der Terpene $\text{C}_{15}\text{H}_{24}$ von den eigentlichen Terpenen $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ verdanken wir WALLACH, ebenso die Aufstellung der ersten leitenden Forschungsprinzipien³⁾. Sesquiterpenkohlenwasserstoffe und Sesquiterpenalkohole sind ungemein häufige Bestandteile der pflanzlichen Sekrete, und man hat in neuerer Zeit bei der Untersuchung zahlreicher ätherischer Öle eine große Menge verschiedener Sesquiterpene beschrieben. Doch hat schon WALLACH, später SCHREINER⁴⁾ konstatiert, daß sich im Laufe der fortschreitenden Bearbeitung dieser Terpengruppe die Zahl der zu unterscheidenden Vertreter sehr erheblich vermindern dürfte.

1) BAKER, SMITH, Chem. Centr., 1900, Bd. I, p. 907; 1901, Bd. I, p. 1007. — 2) H. THOMS u. BECKSTROEM, Ber. chem. Ges., Bd. XXXV, p. 3195 (1902). — 3) O. WALLACH, Lieb. Ann., Bd. CCLXXI, p. 285 (1892). — 4) O. SCHREINER, Pharm. Archives, Tome VI (1903); Chem. Centr., 1901, Bd. II, p. 1226.

Nach SEMMLER¹⁾ haben wir in den Sesquiterpenen wahrscheinlich substituierte Hydronaphthalinderivate vor uns, ganz ähnlich wie die eigentlichen Terpene Hydrocymolderivate darstellen. Von dem ungesättigten Kohlenwasserstoff C_5H_8 , dem Isopren, lassen sich sowohl die eigentlichen wie die Sesquiterpene ableiten:



oder der zweite Ring des Sesquiterpens ist offen:



In diesen Schemen kann natürlich eine Brückenbindung nach Art des Pinen oder Thujon ohne weiteres gedacht werden.

Nach SCHREINER können von den bisher aufgestellten Sesquiterpenkohlenwasserstoffen nur 6 als definitiv charakterisiert gelten: Kadinen, Caryophyllen, Humulen, Zingiberen, α - und β -Santalen und Cedren; die übrigen sind unzureichend gekannt und teilweise in ihrer Selbständigkeit fraglich.

Das Kadinen ist als weitverbreitetes Sesquiterpen mit zwei Doppelbindungen und Linksdrehung schon von WALLACH 1892 sicher gestellt worden. Mit Kadinen identisch ist das „Cubeben“, „Patchoulen“, „Canangen“. Als Fundorte²⁾ von Kadinen sind bekannt die Nadeln von *Picea excelsa*, *Pinus silvestris*, Holz von *Juniperus virginiana*, Früchte von *Jun. communis*, *Jun. Sabina*, *Piper nigrum* und *Cubeba*, *Piper Betle*, *Cinnamomum Canphora*, *Galbanum* und *Asafoetidaharz*, *Boswellia Carteri*, *Pogostemon Patchouli*, *Paracotorinde*, *Cananga odo-*

1) SEMMLER, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVI, p. 1038 (1903). — 2) Lit.: E. SCHMIDT, Ber. chem. Ges., Bd. X, p. 183 (1877); OGLIALORO, ibid., Bd. VIII, p. 1357; WALLACH u. WALKER, Lieb. Ann., Bd. CCLXXI, p. 285 (1892); Bd. CCXXXVIII, p. 81 (1887); REYCHLER, Chem. Centr., 1894, Bd. II, p. 155; MAJSC, Amer. Journ. pharm., 1884; BERTRAM u. GILDENEISTER, Journ. prakt. Chem., Bd. XXXIX, p. 349; BERTRAM u. WALBAUM, Arch. Pharm., Bd. CCXXXI, p. 290; SEMMLER, ibid., Bd. CCXXXIX, p. 17.

rata, *Amorpha fruticosa*¹⁾. In neuester Zeit wurde von GRIMAL und von DEUSSEN²⁾ Rechtskadinen angegeben von *Cedrus atlantica* und „westindischem Sandelholzöl“. Kadinen ist eine bei 274° siedende leicht verharzende Flüssigkeit; sie gibt ein kristallisierbares Dichlorhydrat³⁾. Kadinenchloroformlösung mit einigen Tropfen konzentrierter H_2SO_4 geschüttelt wird grün, blau und rot gefärbt. In Eisessig gelöstes Kadinen gibt bei langsamem Zusatz von H_2SO_4 Blaufärbung.

Caryophyllen als Sesquiterpen $\text{C}_{15}\text{H}_{24}$ mit einer Doppelbindung, rechtsdrehend, durch WALLACH und WALKER charakterisiert, ist bisher im Nelkenöl und im Copaivabalsam nachgewiesen. Seine Chemie wurde durch WALLACH und TUTTLE, SCHREINER und KREMERS⁴⁾ weiter bearbeitet. Caryophyllen ist durch Oxydation leicht in einen Terpenalkohol $\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{OH}$ überzuführen. Derselbe gibt bei Behandlung mit wasserentziehenden Agentien nicht Caryophyllen, sondern das isomere Cloven.

Humulen, das besonders von CHAPMAN⁵⁾ behandelte Sesquiterpen des Hopfens, ist nach FICHTER und KATZ⁶⁾ auch identisch mit dem in Pappelknospensekret vorhandenen Sesquiterpen. Humulen hat Kp. 263°, zwei Doppelbindungen.

Cedren aus dem „Cedernholzöl“ (*Junip. virginiana*) durch WALLACH und durch ROUSSET⁷⁾ näher studiert, ist ein linksdrehendes Sesquiterpen von Kp. 131–132°. In seiner Begleitung findet sich das feste Cedrol, ein tertiärer Sesquiterpenalkohol $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}$. Cedren wurde auch für Patchouliöl wahrscheinlich gemacht⁸⁾.

Als Limen beschrieben BURGESS und PAGE⁹⁾ ein angeblich neues Sesquiterpen von Kp. 262° aus Limettöl und Zitronenöl.

Zingiberen, der Hauptbestandteil des Ingweröls, ein durch SODEN und ROJAHN, und SCHREINER und KREMERS¹⁰⁾ studiertes Sesquiterpen, linksdrehend, Kp. 270°, gibt ein Tetrabromid.

Santalen. Nach den Untersuchungen von v. SODEN und MÜLLER, GUERBET, CHAPMAN und BURGESS¹¹⁾ enthält das Öl aus dem Holze von *Santalum album*, ein Gemenge zweier Sesquiterpenalkohole $\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{OH}$ mit wenig verschiedenem Kp.: α - und β -Santalol, dann in etwas größerer Menge Sesquiterpenkohlenwasserstoffe α - und β -Santalen $\text{C}_{15}\text{H}_{24}$. Auch ein entsprechender Aldehyd „Santalal“ und Santalensäure $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{O}_2$ wurden als Begleitstoffe angegeben.

Die übrigen weniger sicher als selbständige Verbindungen erkannten Sesquiterpene und die Sesquiterpenalkohole seien noch kurz

1) V. PAVESI, Chem. Centr., 1904, Bd. II, p. 224. — 2) GRIMAL, Compt. rend., Tome CXXXV, p. 1057 (1902); E. DEUSSEN, Arch. Pharm., Bd. CCXXXVIII, p. 149 (1900); Bd. CCXL, p. 288; Bd. CCXLI, p. 148. — 3) Vgl. CATHELINÉAU u. HAUSER, Bull. soc. chim. (3), Tome XXV, p. 247, 931 (1901). — 4) WALLACH u. TUTTLE, Lieb. Ann., Bd. CCLXXIX, p. 391 (1894); KREMERS, SCHREINER u. JAMES, Chem. Centr., 1899, Bd. I, p. 108; SCHREINER u. KREMERS, ibid., Bd. II, p. 943, 1119. — 5) A. C. CHAPMAN, Chem. News, Vol. LXX, p. 302 (1895); Vol. LXVIII, p. 97 (1893); Vol. LXXII, p. 47 (1895); Chem. Centr., 1898, Bd. II, p. 360. — 6) FR. FICHTER u. E. KATZ, Ber. chem. Ges., Bd. XXXII, p. 3183 (1899). — 7) WALLACH, Lieb. Ann., Bd. CCLXXI, p. 299; L. ROUSSET, Bull. soc. chim. (3), Tome XVII, p. 485 (1897). — 8) H. v. SODEN u. W. ROJAHN, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVII, p. 3353 (1904). — 9) H. E. BURGESS u. TH. H. PAGE, Journ. chem. soc. London, Vol. LXXXV, p. 414 (1904). — 10) v. SODEN u. W. ROJAHN, Chem. Centr., 1900, Bd. II, p. 97; SCHREINER u. KREMERS, Chem. Centr., 1902, Bd. I, p. 41. — 11) H. v. SODEN u. FR. MÜLLER, Chem. Centr., 1899, Bd. I, p. 1082; v. SODEN, Arch. Pharm. CCXXXVIII, p. 353 (1900); M. GUERBET, Bull. soc. chim. (3), Tome XXIII, p. 540 (1900); Compt. rend., Tome CXXX, p. 417, 1324; CHAPMAN u. BURGESS, Chem. News, Vol. LXXIV, p. 95 (1896); Proc. chem. soc., Vol. XVI, p. 204 (1900).

erwähnt. Vetiven $C_{15}H_{24}$ Kp. 185° und Vetivenol $C_{15}H_{26}O$, der zugehörige Alkohol, aus dem Vetiveröl (Andropogon), beschrieben von GENVRESSE und LANGLOIS¹⁾. Cannaben $C_{15}H_{24}$ nach VALENTE VIGNOLO u. a.²⁾ ein im ätherischen Hanföl enthaltenes Sesquiterpen. Caparrapiol, Sesquiterpenalkohol Kp. 260° , Hauptbestandteil des Öles von Nectandra Caparrapi: TAPIA³⁾. Galipen und Galipenalkohol, Hauptbestandteile des Öles aus der Rinde von Cusparia trifoliata: BECKURTS und TROEGER⁴⁾. Das Öl der Rinde von Croton Eluteria Benn. enthält nach THOMS⁵⁾ viel Sesquiterpen Kp. 260° und Sesquiterpenalkohol Kp. $280-290^{\circ}$. Amyrol repräsentiert nach SODEN⁶⁾ wahrscheinlich ein Gemisch zweier Terpenalkohole $C_{15}H_{25}OH$ und $C_{15}H_{23}OH$: in dem Öle aus Amyris balsamifera L. („westindisches Sandelholzöl“). Guajol $C_{15}H_{25}OH$, Terpenalkohol aus dem Holze der Michelia Champaca L. (Magnoliaceae) und des Guajacum officinale [WALLACH und TUTTLE, SCHIMMEL, GADAMER⁷⁾]: identisch mit „Champacol“. Gibt mit wasserentziehenden Mitteln (P_2O_5 , Cl_2Zn) lebhaftes Blaufärbung: ein fester Stoff, F 91° . Aromadendren ein Sesquiterpen Kp. $260-265^{\circ}$ aus Eucalyptusölen: SMITH⁸⁾; Eucalyptus hemiphloia soll einen Aldehyd: Aromadendral enthalten, welcher vielleicht zum Cineol in Beziehung steht. Ledol, Ledumkampfer, der Sesquiterpenalkohol aus den Blättern von Ledum palustre, $C_{15}H_{26}O$, F 105° , schwach rechtsdrehend, ein tertiärer Alkohol, welcher bei Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und beim Erwärmen mit verdünnter H_2SO_4 Leden $C_{15}H_{24}$ gibt: HJELT, RIZZA⁹⁾. Aralien $C_{15}H_{24}$ Kp. 270° schwach linksdrehend neben etwas Sesquiterpenalkohol $C_{15}H_{26}O$ in Aralia nudicaulis: ALPERS¹⁰⁾. Patchoulialkohol des ätherischen Öls von Pogostemon Patchouli, studiert von WALLACH und von GADAMER¹¹⁾ $C_{15}H_{25}OH$, wahrscheinlich ein tertiärer Alkohol, fest, F 56° ; geht sehr leicht durch Wasserabspaltung in den Kohlenwasserstoff Patchoulen (wahrscheinlich ein Polymeres von $C_{15}H_{24}$) über. Als Farnesol wurde ein Sesquiterpenalkohol von verschiedenen Blütenölen (Tilia, Acacia, Rosa) angegeben¹²⁾. Kessylalkohol, ein als Essigsäureester im japanischen Valerianaöl vorkommender Sesquiterpenalkohol: BERTRAM und GILDEMEISTER¹³⁾. Atractylol $C_{15}H_{26}O$, Kristalle von F 59° , ein optisch inaktiver tertiärer Sesquiterpenalkohol aus der Wurzel von Atractylis ovata Thunb. (5—10 Proz.): GADAMER und AMENOMIYA¹¹⁾. Gibt mit $KHSO_4$ erhitzt das Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$, Atractylen. Nach SEMMLER¹⁴⁾ enthält auch die Wurzel von Carlina acaulis ein

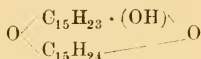
- 1) P. GENVRESSE u. LANGLOIS, Compt. rend., Tome CXXXV, p. 1059 (1902). — 2) L. VALENTE, Gazz. chim. ital., Vol. X, p. 479 (1880); G. VIGNOLO, ibid., Vol. XXV, p. 110 (1895); Chem. Centr., 1894, Bd. I, p. 1157; WOOD, SPIVEY u. EASTERFIELD, Chem. News, Vol. LXXIII, p. 207 (1896). — 3) F. J. TAPIA, Bull. soc. chim. (3), Tome XIX, p. 638 (1898). — 4) H. BECKURTS u. J. TROEGER, Arch. Pharm., Bd. CCXXXV, Heft 7 (1897), p. 634; Bd. CCXXXVI, p. 392, 401 (1898). — 5) H. THOMS, Chem.-Ztg., 1899, Bd. XXIII, No. 79. — 6) H. v. SODEN u. W. ROJAHN, Chem. Centr., 1900, Bd. II, p. 1274; v. SODEN, ibid., Bd. I, p. 858. — 7) WALLACH u. TUTTLE, Lieb. Ann., Bd. CCLXXIX, p. 391 (1894); SCHIMMEL, Berichte 1892 u. 1893; GADAMER u. AMENOMIYA, Arch. Pharm., Bd. CCXLI, p. 22 (1903). — 8) H. G. SMITH, Chem. News, Vol. LXXXV, p. 3 (1902); SCHIMMEL, Bericht Oktober 1901. — 9) E. HJELT u. COLLAN, Ber. chem. Ges., Bd. XV, p. 2500 (1882); Bd. XXVIII, p. 3087 (1896); RIZZA, ibid., Bd. XVI, p. 2311 (1883); Bd. XX, p. 562 (1887). — 10) W. C. ALPERS, Chem. Centr., 1899, Bd. II, p. 623. — 11) WALLACH u. TUTTLE, l. c.; GADAMER u. AMENOMIYA, l. c. — 12) HAARMANN u. REIMER, Chem. Centr., 1904, Bd. I, p. 975, 1507; H. v. SODEN u. W. TREFF, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVII, p. 1095 (1904). — 13) BERTRAM u. GILDEMEISTER, Arch. Pharm., Bd. CCXXVIII, p. 483 (1890). — 14) SEMMLER, Chem.-

Sesquiterpen. Vielleicht gehört auch das von LUNGE und STEINKAULER¹⁾ von den Nadeln der Sequoja gigantea beschriebene Sequojen $C_{13}H_{10}$ (?) zu den Sesquiterpenen.

Spilanthen $C_{15}H_{30}$ aus Spilanthes oleracea, Kp. 220.—225° [E. GERBER²⁾].

C. Polyterpene.

Von höheren Terpenen ist noch sehr wenig bekannt. Das Amyrin, die kristallinische Substanz, welche nach Auswaschen von Elemiharz mit Alkohol zurückbleibt, besteht nach VESTERBERG³⁾ aus einem Gemenge zweier isomerer Triterpenalkohole $C_{30}H_{49}OH$; man kann das α - und β -Amyrin durch ihre Acetylerster trennen: α -Amyrin, die überwiegende Verbindung hat F 181°, β -Amyrin F 193° und ist in Alkohol schwerer löslich. Beide Amyrine sind rechtsdrehend. Sie geben die LIEBERMANNSCHE Cholestolprobe; bei der Oxydation entsteht ein Keton oder Aldehyd. Anthesmen aus den Blüten von Anthemis nobilis, F 63° ist nach NAUDIN⁴⁾ ein Terpen $C_{18}H_{36}$. Sugiöl nannte KIMOTO⁵⁾ ein Terpen aus dem Holze von Cryptomeria japonica, der Zusammensetzung $C_{30}H_{48}O$. Im Anschlusse an die Terpene sei auch noch das Urson, von Arctostaphylos uva ursi schon längere Zeit bekannt, in neuerer Zeit von GINTL⁶⁾ studiert, erwähnt. Die Substanz $(C_{10}H_{16}O)_3$ gibt die LIEBERMANNSCHE Cholestolprobe, nach HIRSCHSOHN⁷⁾ auch beim Erhitzen mit Trichloroessigsäure und HCl eine violette Färbung; mit Zinkstaub erhitzt liefert Urson anscheinend Sesquiterpen. Vielleicht ist das Urson aufzufassen als eine Verbindung



§ 7.

Die Harzsubstanzen.

In den flüssigen Sekretbestandteilen gelöst finden sich zahlreiche Stoffe, welche nach Abdestillieren des Lösungsmittels, oder auch beim natürlichen Eintrocknen an der Oberfläche der Pflanzenorgane ausgetretener Sekretmassen als amorphe gefärbte Substanzgemische, seltener als kristallinische Massen zurückbleiben. Diese im ganzen noch sehr unzureichend bekannten Stoffe werden meist als „Harze“ zusammengefaßt. Sie sind größtenteils sicher im normalen Stoffwechsel erzeugte Substanzen, was hinsichtlich der Coniferenharzsäuren und anderen wohl außer Zweifel steht, zum Teil werden sie, wie aus den Untersuchungen von TSCHIRCH über verschiedene Sekrete und deren Bildung hervorgeht, und wie die interessante chemische Bearbeitung der „Überwallungsharze“ der Coniferen durch BAMBERGER gezeigt hat, in bestimmter charakteristischer Zusammensetzung erst nach Verwundungen

Ztg., 1889, p. 1185: GADAMER, l. c. Betulol, ein wahrscheinlich primärer Sesquiterpenalkohol $C_{15}H_{26} \cdot OH$, als Acetat im ätherischen Birkenknospenöl: H. v. SODEN u. FR. ELZE, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVIII, p. 1636 (1905).

1) G. LUNGE u. TH. STEINKAULER, Ber. chem. Ges., Bd. XIII, p. 1656 (1880); Bd. XIV, p. 2202 (1881). — 2) EM. GERBER, Arch. Pharm., Bd. CCXLI, p. 270 (1903). — 3) VESTERBERG, Ber. chem. Ges., Bd. XX, p. 1242; Bd. XXIII, p. 3186; Bd. XXIV, p. 3834, 3836. — 4) L. NAUDIN, Ber. chem. Ges., Bd. XVII, p. 331 (1834). — 5) C. KIMOTO, Chem. Centr., 1902, Bd. II, p. 382. — 6) W. H. GINTL, Monatshefte Chem., Bd. XIV, p. 255 (1893). — 7) E. HIRSCHSOHN, Chem. Centr., 1903, Bd. II, p. 1026.

produziert. Schließlich entstehen viele Stoffe, die derzeit noch in den Bereich der Harze fallen, sicher postmortal durch Polymerisierung von Terpenen, wobei besonders Sesquiterpene eine Rolle zu spielen scheinen. Die geschichtliche Entwicklung der physiologischen Chemie der Harze hat TSCHIRCH in seiner großen Monographie der Harze¹⁾ ausführlich dargelegt. VIGENERUS stellte zu Ende des 16. Jahrhunderts aus dem Benzoëharz durch Sublimation die Benzoëssäure dar. Bemerkenswert ist die Auffindung der Pikrinsäure als Produkt der Einwirkung von HNO_3 auf Harze durch LICHTENSTEIN 1799²⁾. HATCHETT³⁾ machte schon auf die gerbstoffartigen Bestandteile vieler Harze aufmerksam. Mit den Harzen befaßten sich sodann BRACONNOT, GAY-LUSSAC und THÉNARD⁴⁾, welche viele Elementaranalysen ausführten; vor allem sind jedoch die zahlreichen schönen Untersuchungen von UNVERDORPEN⁵⁾ zu erwähnen, welche für die Harzchemie gesicherte Grundlagen schufen. HLASIWETZ und BARTH⁶⁾ führten die wichtige Methode der Kalischmelze ein, welche bis heute große Bedeutung zur Erforschung der Konstitution der Harze besitzt, und CIAMICIAN⁷⁾ zeigte, daß die Reduktion mit Zinkstaub bei der Herstellung von Kohlenwasserstoffen aus Harzen wichtige Dienste leistet. Im einzelnen wird noch darzulegen sein, wie sich durch die Arbeiten von LIEBERMANN, VESTERBERG, WALLACH⁸⁾ die ersten Kenntnisse von den Beziehungen zwischen Harzen und Terpenen Bahn brachen, und welchen Grund wir haben, auch zwischen Phytosterinen und Harzen gewisse Verwandtschaften anzunehmen. Schon BERZELIUS⁹⁾ hatte die Ähnlichkeit der Zusammensetzung von Burseraceenharzen und Cholesterin hervorgehoben. Das Hauptmoment im Vergleich der Harze und Cholesterine liegt aber derzeit noch in der Ähnlichkeit einer Reihe von Farbenreaktionen. Von diesen zählt TSCHIRCH¹⁰⁾ auf: die LIEBERMANNsche Probe, die SALKOWSKI-HESESche Reaktion, die Proben nach MACH und TSCHUGAEFF (Näheres über diese Reaktionen vgl. Bd. I, p. 164) und die Reaktion nach HIRSCHSOHN (Violettanfärbung mit Trichloressigsäure und HCl).

KREMEL, sowie v. SCHMIDT und ERBEN¹¹⁾ haben zuerst darauf aufmerksam gemacht, daß die Harze Gemenge von Harzsäuren, Estern und neutralen Stoffen darzustellen pflegen. Man kann daher zur Charakteristik der Harze auch die „Säurezahl“, d. h. die zur Neutralisation der Alkoholharzlösung pro 1 g verbrauchte Zahl mg NaOH , ferner die „Esterzahl“: die nach Zerlegung der Ester durch Kochen der Lösung erforderliche Alkalimenge verwenden; die Summe beider

1) TSCHIRCH, Die Harze, 1900. Auch auf die schöne Darstellung der Harzchemie aus der Feder BAMBERGERS in WIESNER, Rohstoffe des Pflanzenreiches, 2. Aufl., Bd. I, sei verwiesen. — 2) LICHTENSTEIN, Crelles Ann., 1799, p. 242. — 3) HATCHETT, Gehlens Journ. Chem., Bd. I (1806), p. 545. — 4) H. BRACONNOT, Ann. chim., Tome LXVIII, p. 19 (1808); GAY LUSSAC u. THÉNARD, ibid., Tome LXXIV (1810). — 5) O. UNVERDORPEN, Pogg. Ann., Bd. XI, p. 27, 230 (1827); Bd. VII, p. 311 (1826); Berzelius' Jahresber., Bd. VII, p. 238 (1828); Bd. VIII, p. 261 (1829); BERZELIUS, Pogg. Ann., Bd. X, p. 252 (1827); JOHNSTON, Journ. prakt. Chem., Bd. XXVI, p. 145 (1842); Berzelius' Jahresber., Bd. XXI, p. 369 (1842). — 6) HLASIWETZ u. BARTH, Lieb. Ann., Bd. CXXXIV, p. 265 (1865). Vgl. auch HLASIWETZ u. WIESNER, Gummiarten u. Harze (1869), p. 70. — 7) CIAMICIAN, Ber. chem. Ges., Bd. XI, p. 1344 (1878). — 8) LIEBERMANN, Ber. chem. Ges., Bd. XVII, p. 1884 (1884); HALLER, ibid., Bd. XVIII, p. 2165 (1885); TH. WEYL, Chem. Centr., 1886, p. 881. — 9) BERZELIUS, Jahresber., Bd. XVI, p. 256 (1837). — 10) A. TSCHIRCH u. M. KOCH, Arch. Pharm., Bd. CCXL, p. 202 (1902). — 11) A. KREMEL, Dingl. polytechn. Journ., Bd. CCLXI, p. 494 (1886); M. VON SCHMIDT u. F. ERBEN, Monatshefte Chem., 1886, p. 635.

Zahlen stellt die „Verseifungszahl“ vor. Bestimmungen in diesen Richtungen haben später besonders DIETERICH, RUDLING¹⁾ und andere Chemiker vorgenommen, doch hat es sich herausgestellt, daß die Verseifung durchaus nicht immer glatt und leicht vollständig verläuft. Auch die Acetylierung und Methoxylbestimmung spielen bei der Harzuntersuchung eine wichtige Rolle. Die Harzsubstanzen sind in Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol, Äther etc.; die ätherische Lösung verändert sich oft rasch am Lichte. In verdünnten Alkalien sind die Bestandteile der Harze meist leicht löslich und werden bei Neutralisation wieder flockig gefällt. Kristallinisch ist bereits eine größere Reihe von Harzbestandteilen, besonders Säuren, dargestellt. Die Harze sind wie die Terpene sauerstoffarme, oft sauerstofffreie Verbindungen. Die Spuren von Stickstoff, die GORDOKOW²⁾ in vielen Harzen fand, dürften kaum einen Anteil an der Konstitution der Harzbestandteile haben.

TSCHIRCH hat sich seit 1894 bemüht, wissenschaftliche Einteilungsprinzipien bei den verschiedenen Stoffen der Harze zur Geltung zu bringen. Er faßt die Harzbestandteile mit saurem Charakter als „Resinolsäuren“ zusammen. Eine Reihe von Harzen, (Coniferen, Caesalpinioidae) können wegen des hervorragenden Gehaltes an Harzsäuren direkt als Resinolsäureharze bezeichnet werden³⁾. Nach der Hydrolyse sind in Harzen sehr häufig alkoholartige Stoffe von gerbstoffartigem Charakter nachweisbar, welche in den natürlichen Harzen als Ester anzunehmen sind. TSCHIRCH nennt sie „Resinotannole“, die Ester „Resine“. Die in Alkali unlöslichen Harzbestandteile faßt TSCHIRCH als „Resene“ zusammen.

I. Resinole (Harzalkohole) und Resinotannole.

Die Resinotannole sind gefärbte aromatische phenolartige Verbindungen von gerbstoffähnlichem Charakter. Vielleicht handelt es sich um eine Klasse verwandter Stoffe. Viele haben in ihrer Formel C_6 oder ein Vielfaches von C_6 ; sie sind alle viel kohlenstoffreicher als die Gerbstoffe. Die Ester (Tannolresine) lassen sich in geschmolzenem Zustande zu glänzenden Fäden ausziehen. Die Resinole haben Beziehungen zu den Terpenen; das Amyrin gehört zu den Triterpenen und ist ein Resinol. Andererseits bestehen Beziehungen zu den Phytosterinen. Die meisten Vertreter der Resinole sind erst von TSCHIRCH und dessen Schülern beschrieben worden. Sie seien in ihren wichtigsten Eigentümlichkeiten im folgenden kurz namhaft gemacht.

Im Benzoëharz fanden TSCHIRCH und LÜDY⁴⁾ zwei Harzalkohole: Benzoresinol $C_{16}H_{26}O_2$, kristallinisch, gibt Phytosterinreaktionen; Benzoresinotannol, amorph, Gerbstoffcharakter, gibt in der Kalischmelze Protokatechusäure. Das Sumatra-Benzoëharz besteht zur Hauptsache aus den Zimtsäureestern dieser Stoffe, überwiegend aber aus dem Tannol-ester. In der Siambenzoë sind die Resinole als Benzoësäureester zugegen, und zwar ist auch hier das Tannolbenzoat Hauptbestandteil. — Im Perubalsam fanden TSCHIRCH und TROG⁵⁾ außer Benzoësäurebenzylester, etwas Zimtsäurebenzylester, freier Zimtsäure und Vanillin das Peru-

1) K. DIETERICH, Ber. pharm. Ges., Bd. VI, p. 125 (1896); *ibid.*, Bd. CCXLVII, p. 305; A. RUDLING, Chem. Centr., 1903, Bd. I, p. 1098; BEDDIES, *ibid.* — 2) GORDOKOW, Just botan. Jahresber., 1900, Bd. II, p. 21. Auch KANDELAKI, *ibid.*, p. 43. — 3) Vgl. TSCHIRCH, Pharm. Ztg., Bd. XLIV, p. 684 (1899). — 4) TSCHIRCH u. F. LÜDY, Arch. Pharm., Bd. CCXXXI, p. 43, 461, 500 (1893). — 5) TSCHIRCH u. H. TROG, *ibid.*, Bd. CCXXXII, p. 70 (1894).

resinotannol, amorph, als Cinnamylester. Ein Resinol $C_{48}H_{88}O_{10}$ isolierten TSCHIRCH und GERMANN¹⁾ aus den Hölzen von Myroxylon Pereirae: Myroxol. Als Peruvial $C_{13}H_{22}O$ beschrieb THOMS²⁾ einen alkoholartigen Bestandteil des Perubalsams. Im Tolubalsam fanden TSCHIRCH und OBERLÄNDER³⁾ den Zimtsäureester des Toluresinotannols, welches vielleicht ein Homologon des Perutannols darstellt. Im Harz von Xanthorrhoea gab TSCHIRCH und HILDEBRAND⁴⁾ das an p-Cumarsäure gebundene Xanthoresinotannol (im gelben Akaroidharz) und das Erythrorresinotannol im roten Akaroidharz an; beide Tannole sind in der Zusammensetzung verwandt. — Dracoresinotannol als Benzoat im Palmendrachsenblut: TSCHIRCH und K. DIETERICH⁵⁾; vielleicht ist ein Benzoylessigsäureester dieses Tannols vorhanden. Aloresinotannol an Zimtsäure gebunden im Aloëharz: TSCHIRCH und PEDERSEN⁶⁾: $C_{22}H_{24}O_6$. Storesinol der von v. MILLER⁷⁾ entdeckte Harzalkohol aus dem Liquidambarrindensekret, später von TSCHIRCH und VAN ITALLIE⁸⁾ untersucht; $C_{16}H_{26}O_2$, F 156°, kristallisierbar; liefert die Cholestolprobe sowie die Reaktion nach SALKOWSKI-HESSE. Bei der Zinkstaubdestillation entstehen Phenol, Benzol, Toluol. Ammoresinotannol aus dem Ammoniakgummi, untersucht von LUZ und TSCHIRCH⁹⁾ dürfte als Salicylsäureester vorkommen. Zusammensetzung $C_{18}H_{22}O_2(OH)$, gibt Gerbstoffreaktionen und eine violettrote Färbung mit Natriumhypobromit [PLUGGE¹⁰⁾]. Isomer mit diesem Resinotannol ist das Galbaresinotannol aus Galbanumharz: TSCHIRCH und CONRADY¹¹⁾, wahrscheinlich als Umbelliferonester vorhanden; bei der Oxydation gibt es Kampfersäure und Camphoronsäure; mit P_2O_5 destilliert einen Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{20}$. Sagaresinotannol als Umbelliferonester im Sagapenharz: $C_{24}H_{27}O_4(OH)$ TSCHIRCH und HOHENADEL¹²⁾. Asaresinotannol in Asa foetida als Ferulasäureester: TSCHIRCH und POLASEK¹³⁾: $C_{24}H_{33}O_4(OH)$. Oporesinotannol im Umbelliferonopoponax, vielleicht ebenfalls als Ferulasäureester; isomer mit Siarresinotannol $C_{12}H_{13}O_2(OH)$: TSCHIRCH und KNITL¹⁴⁾. Panaresinotannol aus dem Harze von Balsamodendron Kafal (Burseraceenopoponax) $C_{34}H_{50}O_8$, gemeinsam mit einem cholesterinartigen Stoff $C_{28}H_{48}O$, dem Chironol: TSCHIRCH und BAUR¹⁵⁾. Nach TSCHIRCH¹⁶⁾ kommen ferner in dem von Dipterocarpusarten stammenden Gurjunbalsam Resinole vor, wozu die von FLÜCKIGER und BRIX¹⁷⁾ in diesem Sekrete gefundenen Substanzen

- 1) TSCHIRCH u. GERMANN, Arch. Pharm., 1896, Heft 9, Bd. CCXXXIV. — 2) H. THOMS, ibid., Bd. CCXXXVII, p. 271 (1899). — 3) TSCHIRCH u. P. OBERLÄNDER, ibid., Bd. CCXXXII, p. 559 (1894). — 4) TSCHIRCH u. K. HILDEBRAND, ibid., Bd. CCXXXIV, p. 703 (1896). — 5) TSCHIRCH u. K. DIETERICH, ibid., Bd. CCXXXIV, Heft 6 (1896). Vgl. auch K. BÖRSCH, Sitz.-Ber. Wien. Akad., Bd. LXXXII (II), p. 479 (1880). — 6) TSCHIRCH u. PEDERSEN, ibid., Bd. CCXXXVI, p. 200 (1898). — 7) W. v. MILLER, Lieb. Ann., Bd. CLXXXVIII, p. 184 (1877); Arch. Pharm., Bd. CCXX, p. 648 (1882); KÖRNER, Just bot. Jahresber., 1880, Bd. I, p. 396. — 8) L. VAN ITALLIE, Chem. Centr., 1901, Bd. II, p. 553, 856. Vgl. auch TSCHIRCH, Die Harze, p. 205 (1900); Arch. Pharm., Bd. CCXXXIX, p. 501, 532 (1902). — 9) H. LUZ u. TSCHIRCH, Arch. Pharm., Bd. CCXXXIII, p. 549 (1895); G. GOLDSCHMIEDT, Ber. chem. Ges., Bd. XI, p. 850 (1878); CARMICHAEL, ibid., Bd. XII, p. 1658 (1879). — 10) P. C. PLUGGE, Pharm. Centralhalle, Bd. XXV, p. 121 (1884). — 11) TSCHIRCH u. A. CONRADY, Arch. Pharm., Bd. CCXXXII, p. 98 (1894); A. KNITL, ibid., Bd. CCXXXVII, p. 269 (1899). — 12) TSCHIRCH u. HOHENADEL, ibid., Bd. CCXXXIII, p. 259 (1895). — 13) TSCHIRCH u. J. POLASEK, ibid., Bd. CCXXXV, p. 125 (1897). — 14) TSCHIRCH u. A. KNITL, ibid., Bd. CCXXXVII, p. 256 (1899). — 15) TSCHIRCH u. A. BAUR, ibid., Bd. CCXXXIII, p. 209 (1895). — 16) TSCHIRCH, Die Harze, p. 263; TSCHIRCH u. WEIL, Arch. Pharm., Bd. CCXLI, p. 372 (1903). — 17) FLÜCKIGER, Arch. Pharm., Bd. CCXII, p. 58 (1878); BRIX, Monatshefte Chem., Bd. II, p. 516.

gehören. Succinoresinol ($C_{12}H_{20}O$)_x bildet als Bernsteinsäureester nach TSCHIRCH und AWENG¹⁾ 70 Proz. des Bernsteins; es liefert in der Kalischmelze Fettsäuren.

Von besonderem Interesse in physiologischer Hinsicht sind die von BAMBERGER in den „Überwallungsharzen“ verschiedener Coniferen gefundenen Resinole. Im Überwallungsharz der Fichte fand BAMBERGER²⁾ ein Resinol, welches mit jenem von *Pinus austriaca* übereinstimmt und als Pinioresinol bezeichnet wurde. Das Überwallungsharz von Fichte und Schwarzföhre läßt sich in ein ätherlösliches α -Harz und ein unlösliches β -Harz zerlegen. Das α -Harz besteht überwiegend aus dem Abietinsäureester des Pinioresinols und aus p-Cumarsäureester. Pinioresinol kristallisiert, ist $C_{19}H_{20}O_6$, enthält 2 OH- und 2 OCH₃-Gruppen, addiert 2 J, ist in H₂SO₄ mit intensiv roter Farbe löslich; bei der trockenen Destillation entstehen Guajakol, Kresol, Isoeugenol, vielleicht Propylpyrogallol-Methylester. Das β -Harz hat Tannoleigenschaften: Pinioresinotannol $C_{32}H_{36}O_6$. Im Überwallungsharz der Lärche fanden BAMBERGER und HERMANN³⁾ ein anderes Resinol: Lariciresinol $C_{19}H_{22}O_6$; es enthält zwei alkoholische und zwei Phenolhydroxyle, zwei OCH₃-Gruppen, und dürfte ebenso wie das Pinioresinol einen Guajakolkern enthalten. Den Resinolen läßt sich vielleicht das Cannabinol aus dem Drüsensekret von Cannabis anreihen [FRÄNKEL, WOOD, SPIVEY und EASTERFIELD⁴⁾], welches nach FRÄNKEL einen phenolartigen Stoff der Formel $C_{21}H_{30}O_2$ oder $OH \cdot C_{20}H_{28} \cdot COH$ darstellt.

II. Resene.

Die sehr wenig bekannten Substanzen, welche in diese Gruppe gezählt werden, sind fast nie kristallisierbar, sehr resistent gegen die chemischen Agentien; sie sind weder Ester noch Laktone, haben weder Phenol- noch Alkoholhydroxyl, noch Carboxyl; viele geben Phytosterinreaktionen und manche passen in die Reihe der Phytosterine hinein. Die Formeln sind noch unsicher. TSCHIRCH und seine Mitarbeiter haben eine Reihe solcher Substanzen beschrieben.

Abietoresen $C_{19}H_{30}O$, F 168°, bildet 12—16 Proz. des Terpentin von *Abies pectinata*: TSCHIRCH und WEIGEL⁵⁾. Canadioresen $C_{21}H_{40}O$, F 170° zu 12 Proz. im Canadabalsam: TSCHIRCH und BRÜNING⁶⁾. Larixresen 15 Proz. des venetianischen Terpentin: TSCHIRCH und WEIGEL l. c. Kauroresen 12 Proz. des Harzes von *Dammara australis*: TSCHIRCH und NIEDERSTADT⁷⁾. Silvoresen, F 60°, 20 Proz. des finnländischen Kiefernstammharzes: TSCHIRCH und NIEDERSTADT l. c. Bordoresen 6 Proz. im Terpentin von *Pinus maritima*: TSCHIRCH und BRÜNING⁸⁾. Juro-

1) TSCHIRCH u. AWENG, Arch. Pharm., Bd. CCXXXII, p. 660 (1894). — 2) M. BAMBERGER, Monatshefte Chem., Bd. XII, p. 441 (1891); Bd. XV, p. 505 (1894); Bd. XVIII, p. 481 (1897); Bd. XXI, p. 949 (1900). — 3) BAMBERGER u. LANDSIEDL, Monatshefte Chem., Bd. XVIII, p. 481 (1897); Bd. XX, p. 647 (1899), 755; BAMBERGER u. VISCHNER, ibid., Bd. XXI, p. 564 (1900); H. HERMANN, ibid., Bd. XXIII, p. 1022 (1902); BAMBERGER u. RENZEDER, ibid., Bd. XXIV, p. 209 (1903). — 4) S. FRÄNKEL, Arch. exp. Path., Bd. XLIX, p. 266 (1903); T. B. WOOD, SPIVEY u. EASTERFIELD, Journ. chem. soc., Vol. LXIX, p. 539 (1896); Proc. chem. soc., 1897—98, p. 153, 184; Journ. chem. soc., Vol. LXXV, p. 20 (1899). Über Cannabis noch KOBERT, Chemik.-Ztg., Bd. XVIII, p. 741, 119 (1895); ZAPSEN, Pharm. Post, 1895, p. 422 („Cannabindon“); WARDEN u. WADDELL, Ber. chem. Ges., Bd. XVIII, Ref. p. 120 (1885). — 5) TSCHIRCH u. WEIGEL, Arch. Pharm., Bd. CCXXXVIII, p. 411 (1900). — 6) TSCHIRCH u. BRÜNING, ibid., p. 487. — 7) TSCHIRCH u. B. NIEDERSTADT, ibid., Bd. CCXXXIX, p. 161 (1901). — 8) TSCHIRCH u. BRÜNING, ibid., Bd. CCXXXVIII, p. 630 (1900).

resen $C_{21}H_{36}O$, F 170° , 12 Proz. im Fichtenterpentin: TSCHIRCH und BRÜNING l. c. Dracoalban $C_{20}H_{40}O_4$, weißes Resen aus Palmendrachenblut: TSCHIRCH und DIETERICH¹⁾; Dracoresen $C_{26}H_{44}O_2$, das gelbe Resen des Drachenblutes. Panaxresene: im Harze von Balsamodendron Kafal kommen nach TSCHIRCH und BAUR²⁾ zwei Resene $C_{32}H_{54}O_4$ und $C_{32}H_{54}O_5$ vor. Myrrharesene: Herabolresen $C_{26}H_{34}O_5$ aus der Herabolmyrrhe von Commiphora Myrrha Engl.; KÖHLER³⁾; Bisabolresen $C_{29}H_{47}O_6$ aus der Bissa Bôl-Myrrhe von Commiphora erythraea Engl.: TSCHIRCH und TUCHOLKA⁴⁾. Olibanoresen ($C_{14}H_{22}O$)_n im Weihrauch: TSCHIRCH und HALBEY⁵⁾. Dammarresene aus Hopeaharz: TSCHIRCH und GLIMMANN⁶⁾; ein alkohollösliches α -Resen, bildet 40 Proz. des Harzes; ein alkoholunlösliches und in Chloroform lösliches β -Resen 22,5 Proz. α -Resen ist $C_{11}H_{17}O$, β -Resen $C_{31}H_{52}O$. Dammarharz ist also vorwiegend aus Resenen zusammengesetzt. Doonaresen von VALENTA⁷⁾ aus dem Harze von Doona zeylanica angegeben. Kopalresene beschrieben TSCHIRCH und STEPHAN⁸⁾; das ätherlösliche α -Resen ist $C_{41}H_{68}O_4$, das unlösliche β -Resen: $C_{25}H_{38}O_4$. Beide zusammen betragen 3 Proz. des Harzes.

III. Resinolsäuren.

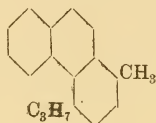
Die als Säuren zu bezeichnenden Harzbestandteile hält TSCHIRCH dadurch von den Resinolen auseinander, daß er alle aus Ätherlösung in Sodalösung übergelenden Substanzen als Resinolsäuren zusammenfaßt. Die Resinolsäuren scheinen vorwiegend Oxysäuren zu sein; sie sind sehr kohlenstoffreiche Substanzen.

Nach TSCHIRCHS Untersuchungen kommen in allen Sekreten mehrere Harzsäuren vor, in Begleitung von Resenen. Die Annahme, daß für das Sekret einer Pflanzenart bestimmte Harzsäuren unveränderliche chemische Merkmale bilden, läßt sich nach den neueren Forschungen nicht mehr aufrecht erhalten. Lehrreich war in dieser Hinsicht das Studium der Coniferenharze. Während man früher angenommen hatte, daß für das Galipotharz von Pinus maritima die Pimarsäure, für das Kolophonium die Abietinsäure charakteristisch sei, scheint es, besonders nach den Untersuchungen von DUCOMMUN⁹⁾, als ob wesentlich andere Verhältnisse vorliegen würden, und Stamm, Wurzel etc. einer Coniferenart verschiedene Harzsäuren produzieren würden. So enthält das Stammssekret von Pinus Strobus viel Abietinsäure, von Picea excelsa nur sehr wenig; im Sekrete aus dem Stamme von Pinus silvestris fand sich Pimarsäure, im Wurzelharze Abietinsäure. Ganz abweichend sind, wie schon erwähnt, die Harze, welche nach Verwundungen als Überwallungsharz produziert werden, zusammengesetzt.

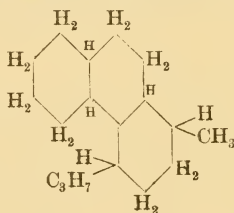
Von der Konstitution der Harzsäuren ist nur sehr wenig bekannt. Viele Resinolsäuren scheinen einander nahestehen, so dürften Abietinsäure und Dextropimarsäure homologe Glieder einer Reihe sein. Die

1) TSCHIRCH u. K. DIETERICH, Arch. Pharm., Bd. CCXXXIV, Heft 6 (1896). — 2) TSCHIRCH u. A. BAUR, ibid., Bd. CCXXXIII, p. 209 (1895). — 3) O. KÖHLER, ibid., Bd. CCXXVIII, p. 291 (1890). — 4) TSCHIRCH u. W. TUCHOLKA, ibid., Bd. CCXXXV, p. 289 (1897). — 5) TSCHIRCH u. HALBEY, ibid., Bd. CCXXXVI, p. 487 (1898). — 6) TSCHIRCH u. G. GLIMMANN, ibid., Bd. CCXXXIV, p. 587 (1896); B. GRAF, ibid., 1889, p. 97. — 7) E. VALENTA, Sitz.-Ber. Wien. Akad., Bd. C (IIb), p. 108 (1891). — 8) TSCHIRCH u. STEPHAN, Arch. Pharm., Bd. CCXXXIV, p. 552 (1896). — 9) DUCOMMUN, Etude sur les acides cristall. des Abiétinées. Thèse Berne 1885.

Beziehungen zu den Phytosterinen treten bei den Harzsäuren weniger zutage, wie bei den Resinolen. Hingegen sind Beziehungen zu Polyterpenen kaum in Abrede zu stellen. Nach älteren Arbeiten von BRUYLANTS und von BISCHOFF und NASTVOGEL¹⁾ über das Entstehen von Diterpenkohlenwasserstoff bei der Destillation von Kolophonium, gelang es WALLACH und RHEINDORFF²⁾, Pinen und Dipenten bei der Destillation von Kolophonium zu erhalten. Große Bedeutung dürfte ferner dem durch VESTERBERG³⁾ geführten Nachweise zukommen, daß man beim Erhitzen von reiner Abietinsäure mit Schwefel das durch BAMBERGER und HOOKER⁴⁾ genau bekannt gewordene Reten, einen Kohlenwasserstoff $C_{18}H_{18}$ aus der Phenanthrengruppe, erhält, dem die Konstitution



zukommt, und welches das 1-Methyl-4-Isopropyl-Phenanthren darstellt. Reten findet sich aber auch in Torflagern natürlich gebildet vor, und dürfte hier wohl aus Harzsäuren entstanden sein. Auch der Fichtelit⁵⁾, welcher in fossilen Coniferenstämmen in Torflagern beobachtet wurde, ist ein Retenkohlenwasserstoff $C_{18}H_{32}$ von der Konstitution



Demnach ein vollständig hydriertes Reten. Vielleicht spielt eine retenartige Verbindung zweier Terpenkerne in der Konstitution der Harzsäuren eine wichtige Rolle.

Am besten bekannt sind die Harzsäuren aus den Coniferenharzen, wenigstens in einigen ihrer Vertreter, welche wir deswegen an die Spitze dieser Betrachtungen stellen wollen. Schon die älteren Chemiker arbeiteten erfolgreich über die Bestandteile der verschiedenen Kolophoniumsorten des Handels; BAUP⁶⁾ beschrieb eine Abietinsäure und eine Pininsäure aus Fichtenharz und französischem Kolophonium (1826) und 1827 fand UNVERDORBEN⁷⁾ die Silvinsäure im Kiefernharze auf; LAURENT⁸⁾ ent-

1) BRUYLANTS, Ber. chem. Ges., Bd. VIII, p. 1463; Bd. XI, p. 448; C. A. BISCHOFF u. O. NASTVOGEL, *ibid.*, Bd. XXIII, p. 1919 (1890). — 2) WALLACH u. TH. RHEINDORFF, Lieb. Ann., Bd. CCLXXI, p. 308 (1892). — 3) ALB. VESTERBERG, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVI, p. 4200 (1903). — 4) BAMBERGER u. HOOKER, Lieb. Ann., Bd. CCXXIX, p. 102 (1885); M. FORTNER, Monatshefte Chem., Bd. XXV, p. 443 (1904). — 5) BROMELS, Lieb. Ann., Bd. XXXVII, p. 304 (1841); CLARK, *ibid.*, Bd. CIII, p. 236 (1857); E. BAMBERGER u. L. STRASSER, Ber. chem. Ges., Bd. XXII, p. 3361 (1889); L. SPIEGEL, *ibid.*, p. 3369. — 6) BAUP, Schweigg. Journ., Bd. XLVI, p. 375 (1826). — 7) O. UNVERDORBEN, Pogg. Ann., Bd. XI, p. 393 (1827). — 8) A. LAURENT, Ann. chim. phys. (2), Tome LXV, p. 324 (1837); (3), Tome XXII, p. 459 (1848).

deckte 1848 die Pimarsäure. Im Kiefernharz unterschied noch MALY¹⁾ zwei Säuren: Silvinsäure und Abietinsäure, wovon er die erstere als Umwandlungsprodukt der Abietinsäure ansah; doch haben spätere Forschungen gezeigt, daß MALYS Silvinsäure nur unreine Abietinsäure war, und die Silvinsäure älterer Chemiker mit MALYS Abietinsäure identisch ist [EMMERLING, LIEBERMANN²⁾]. Infolgedessen ist der Harzsäure des Kiefernharzes, des deutschen und amerikanischen Kolophoniums der Name „Abietinsäure“ verblieben. Daß aber unter Umständen auch andere Bestandteile im Kolophonium vorkommen, zeigt die Auffindung von Dextropimarsäure in einer Sorte amerikanischen Kolophoniums durch RIMBACH³⁾.

Abietinsäure wurde in der Folge sehr oft untersucht, besonders ihre Abbauprodukte wurden viel studiert. Für die Herstellung möglichst reiner Abietinsäure waren die Arbeiten von H. MACH⁴⁾ von großer Wichtigkeit. MACHS reinste Präparate schmolzen bei $153-4^{\circ}$, und entsprachen der Formel $C_{19}H_{28}O_2$, welche wohl als die genaueste angesehen werden kann. Abietinsäure gibt nach MACH die LIEBERMANNsche Cholestolprobe. CIAMICIAN⁵⁾ unterwarf Abietinsäure der Zinkstaubdestillation und erhielt dabei Naphthalin, Methyl-naphthalin, Methylanthrazen, Metaäthylmethylbenzol und Toluol. Die trockene Destillation des Kolophoniums besitzt eine ausgedehnte Literatur, auf die nicht näher eingegangen werden kann; es entstehen Terpene, Paraffinkohlenwasserstoffe, Fettsäuren, Benzolkohlenwasserstoffe⁶⁾. Auf den wichtigen Befund VESTERBERGS über die Entstehung von Reten beim Erhitzen reiner Abietinsäure mit Schwefel wurde schon hingewiesen. Vielleicht haben wir in der Abietinsäure zwei nach Analogie des Retens verkettete Pinenkerne vor uns. TSCHIRCH⁷⁾ hat die Konstitution der Abietinsäure allerdings in anderer Weise vom Reten abgeleitet. Eine weitere Abietinsäureformel haben EASTERFIELD und BAGLEY⁸⁾ aufgestellt.

Abietinsäure ist eine einbasische Säure; man kennt von ihr saure und neutrale Salze. Nach Untersuchungen von TSCHIRCH und STUDER⁹⁾ sind im amerikanischen Kolophonium drei isomere Abietinsäuren der MACHschen Formel enthalten, ziemlich in gleicher Menge. Vielleicht ist die Schwankung des Drehungsvermögens, welche bei MACHS Präparaten zu beobachten war, auf die Existenz von solchen Isomeren zu beziehen.

Pimarsäure, die Harzsäure aus dem Sekrete der *Pinus maritima* (Galipotharz, französisches Kolophonium), ist nach MACH von der Abietinsäure sicher verschieden. Die Benennung Pimarsäure stammt von LAURENT; früher war die Harzsäure aus französischem Kolophonium von UNVERDORPEN als Silvinsäure, von BAUP als Pininsäure beschrieben worden. LAURENT, welcher die Silvinsäure aus Straßburger Terpentin (CAILLIOT)

1) R. MALY, Lieb. Ann., Bd. CXXIX, p. 94; Bd. CXXXII, p. 249; Bd. CXLIX, p. 244. — 2) O. EMMERLING, Ber. chem. Ges., Bd. XII, p. 1441 (1879); C. LIEBERMANN, ibid., Bd. XVII, p. 1884 (1884). — 3) E. RIMBACH, Ber. pharm. Ges., Bd. VI, p. 61 (1896). — 4) H. MACH, Monatshefte Chem., Bd. XIV, p. 186 (1894); Bd. XV, p. 627 (1895); FAHRION, Chem. Centr., 1902, Bd. I, p. 420, vertritt hingegen die Formel $C_{20}H_{30}O_2$. — 5) G. CIAMICIAN, Ber. chem. Ges., Bd. XI, p. 269 (1878). Vgl. auch EMMERLING, l. c., 1879. — 6) Vgl. u. a. KELBE, Ber. chem. Ges., Bd. XIII, p. 888; Bd. XIV, p. 1240 (1881); LIEBERMANN, l. c.; RENARD, Compt. rend., Tome XCI, p. 419 (1880); Tome XCII, p. 887 (1881); Tome XCIV, p. 727, 1652; Tome XCV, p. 141, 245, 1286 (1882). — 7) A. TSCHIRCH u. B. STUDER, Arch. Pharm., Bd. CCXLI, p. 523 (1903); TSCHIRCH, Journ. Pharm. Chim., 1. Nov. 1900. — 8) Th. H. EASTERFIELD u. G. BAGLEY, Journ. chem. soc., Vol. LXXXV, p. 1238 (1904). — 9) TSCHIRCH u. STUDER, Arch. Pharm., Bd. CCXLI, p. 495 (1903).

von der Galipotharzsäure erkannte, trug dem durch die Einführung der neuen Benennung Rechnung. CAILLIOT¹⁾ machte die wichtige Entdeckung, daß die Pimarsäure in eine Dextro- und Lävopimarsäure zu zerlegen sei; dies konnte später VESTERBERG²⁾ bestätigen. Mit Hilfe der Natriumsalze ließ sich eine stark rechtsdrehende ($\alpha_D + 72,5^\circ$) Säure $C_{20}H_{30}O_2$ von F 210—11 $^\circ$: Dextropimarsäure von der isomeren Lävopimarsäure, F 140—150, $\alpha_D - 272^\circ$, trennen. Die von CAILLIOT außerdem unterschiedene „Pyromarsäure“ dürfte ein Gemenge beider Pimarsäuren gewesen sein. Nach den Formeln MACHS und VESTERBERGS dürften die Abietinsäure $C_{19}H_{28}O_2$ und die Pimarsäuren $C_{20}H_{30}O_2$ homologe Glieder einer Reihe von Harzsäuren darstellen. TSCHIRCH und seinen Mitarbeitern verdanken wir eine lange Reihe von Untersuchungen über die Harzsäuren der Pinus-, Picea-, Abies- und Larixarten, welche gezeigt haben, daß eine größere Anzahl von früher unbekannt gewesenen Harzsäuren hier vorkommt, und selbst eine und dieselbe Coniferenart ergab je nach dem geographischen Vorkommen differente Befunde. Für das Bordeauxterpentin fanden TSCHIRCH und BRÜNING³⁾ 50 Proz. des Gesamtharzes, bestehend aus den amorphen α - und β -Pimarolsäuren $C_{18}H_{26}O_2$, wovon die α -Säure mit Blei fällbar ist, ferner die Pimarinsäure $C_{14}H_{22}O_2$ und optisch inaktive Pimarsäure $C_{20}H_{30}O_2$. Im Terpentin von Pinus austriaca gaben TSCHIRCH und G. SCHMIDT⁴⁾ 25 Proz. der amorphen Laricopininsäure $C_{21}H_{30}O_3$ und 34 Proz. der kristallinischen Laricopinonsäure $C_{20}H_{28}O_4$ an. Im russischen weißen Pech, dessen Abstammung von Abies pichta (Fisch.) hergeleitet wird, fanden TSCHIRCH und KORITSCHONER⁵⁾ als Hauptbestandteil α - und β -Beljiabietinolsäure $C_{16}H_{24}O_2$, durch alkoholische Bleiacetatlösung voneinander trennbar; 4—5 Proz. Beljiabieninsäure $C_{13}H_{20}O_2$; 3 Proz. kristallisierbare Beljiabietinsäure $C_{20}H_{30}O_2$. In Fichtenterpentin, welcher aus dem Schweizer Jura stammte, konnten TSCHIRCH und BRÜNING⁶⁾ folgende Harzsäuren konstatieren: 2—3 Proz. Piceapimarinsäuren $C_{13}H_{20}O_2$ F 130—32 $^\circ$, amorph, mit Ammonkarbonat extrahierbar; 1,5—2 Proz. Piceapimarsäure, kristallinisch, $C_{20}H_{30}O_2$, optisch inaktiv, mit Pimarsäure identisch; 50 Proz. α - und β -Piceapimarolsäure $C_{25}H_{44}O_2$, F 94—95 $^\circ$, amorph, durch Bleifällung trennbar. Das Harz der siebenbürgischen Fichte, welches TSCHIRCH und KOCH⁷⁾ untersuchten, zeigte hiervon bemerkenswerte Abweichungen; es enthielt: 3 Proz. Picipimarinsäure $C_{12}H_{20}O_2$, amorph, F 130—35 $^\circ$, mit Ammonkarbonat extrahierbar; 2 Proz. Piceapimarinsäure, mit Sodalösung extrahierbar, kristallisiert $C_{20}H_{30}O_2$, optisch inaktiv F 145 $^\circ$; 47 Proz. α - und β -Picipimarolsäure $C_{18}H_{28}O_2$, amorph. Im „Straßburger Terpentin“ aus den harzhaltigen Rindenbeulen von Abies pectinata unterschieden TSCHIRCH und WEIGEL⁸⁾, demselben Untersuchungsgange folgend, folgende Harzsäuren: 8—10 Proz. amorphe Abieninsäure $C_{13}H_{20}O_2$; 2 Proz. kristallinische Abietolsäure, die der Abietinsäure nahesteht: $C_{20}H_{28}O_2$; α - und β -Abietinolsäure, 46—50 Proz. $C_{16}H_{24}O_2$, F bei 95 $^\circ$. Im Canadabalsam von Abies balsamea ergaben sich folgende Harzsäuren [TSCHIRCH und BRÜNING⁹⁾]; 13 Proz.

1) CAILLIOT, Ber. chem. Ges., Bd. VII, p. 486 (1874). — 2) A. VESTERBERG, ibid., Bd. XVIII, p. 3331 (1885); Bd. XIX, p. 2167 (1886); Bd. XX, p. 3248 (1887). Weitere Lit. über Pimarsäure bei TSCHIRCH, Die Harze, I. c. — 3) TSCHIRCH u. E. BRÜNING, Arch. Pharm., Bd. CCXXXVIII, p. 630, 641 (1900). — 4) TSCHIRCH u. G. SCHMIDT, ibid., Bd. CCXLI, p. 570 (1903). — 5) TSCHIRCH u. F. KORITSCHONER, ibid., Bd. CCXL, p. 584 (1902); TSCHIRCH, ibid., Bd. CCXL, Heft 9. — 6) TSCHIRCH u. BRÜNING, ibid., Bd. CCXXXVIII, p. 616 (1900). — 7) TSCHIRCH u. M. KOCH, ibid., Bd. CCXL, p. 272 (1902). — 8) TSCHIRCH u. G. WEIGEL, ibid., Bd. CCXXXVIII, p. 411 (1900). — 9) TSCHIRCH u. BRÜNING, ibid., p. 487.

Canadinsäure in 1 Proz. $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ löslich, $\text{C}_{19}\text{H}_{34}\text{O}_2$, amorph, F 135° ; 0,3 Proz. kristallinische Canadolsäure $\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{O}_2$, deren Lösung in Alkohol durch alkoholisches Bleiacetat zum Unterschiede von Abietinsäure nicht gefällt wird; 48–50 Proz. amorphe Canadinolsäure (α - und β -Säure) $\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{O}_2$. Im Lärchenterpentin gaben TSCHIRCH und WEIGEL¹⁾ an: 4–5 Proz. kristallinische Laricinolsäure $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_2$ und 60 Proz. amorphe α - und β -Larinolsäure $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_2$. Über die im Bernstein vorkommende Harzsäure, die an Borneol gebundene Succinoabietinsäure $\text{C}_{30}\text{H}_{120}\text{O}_5$, sind die Angaben von AWENG²⁾ zu vergleichen.

Pimarsäure kommt nach HENRY³⁾ auch in dem Sandarakharz von *Callitris quadrivalvis* vor, und es dürfte die Sandaracolsäure $\text{C}_{45}\text{H}_{66}\text{O}_7$ von TSCHIRCH und BALZER⁴⁾ nach diesem Autor unreine Pimarsäure gewesen sein; einer zweiten Harzsäure aus Sandarak, der Callitrolsäure, gaben TSCHIRCH und BALZER die Formel $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_5$, HENRY $\text{C}_{65}\text{H}_{84}\text{O}_8$. Pimarsäure (Sandarakolsäure) ist der Hauptbestandteil dieses Harzes (85 Proz.). In dem Harz aus dem Kernholze von *Dacrydium cupressinum* fanden EASTERFIELD und ASTON⁵⁾ eine kristallinische Säure $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_3$ als Hauptbestandteil (75 Proz.), die Rimusäure F $192-3^\circ$. Aus dem Stammharze von *Podocarpus cupressina* beschrieb OUDEMANS⁶⁾ die Podokarpinsäure $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})(\text{COOH})\cdot\text{CH}_3\cdot\text{C}_9\text{H}_{15}$, F 185° , rechtsdrehend; sie gibt schwache Cholestolreaktion. Im Harze von *Dammara australis* entdeckten TSCHIRCH und NIEDERSTADT⁷⁾ folgende Harzsäuren: 1,5 Proz. kristallinische Kaurinsäure $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$, F 192° , der Podokarpinsäure ähnlich; 50 Proz. α - und β -Kaurolsäure $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_2$; 21 Proz. Kaurinolsäure $\text{C}_{17}\text{H}_{34}\text{O}_2$, amorph, F $128-30^\circ$; endlich die Kauronolsäure $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2$, amorph, F $86-89^\circ$. Das Harz der Araukariaarten weicht vom Sekrete der übrigen Coniferen weit ab, und ist nach HECKEL⁸⁾ ein Gummiharz, welches etwa zur Hälfte aus Gummi besteht; die darin vorkommenden Harzsäuren sind noch nicht festgestellt.

Reich an Harzsäuren sind sodann auch viele Harze von Leguminosen. Im Zanzibarkopal (*Trachylobium*) fanden TSCHIRCH und STEPHAN⁹⁾ 80 Proz. Trachylolsäure $\text{C}_{56}\text{H}_{88}\text{O}_8$, F 165° , durch Bleiacetat fällbar, und 4 Proz. Isotrachylolsäure F $105-7^\circ$, $\text{C}_{56}\text{H}_{85}(\text{OH})(\text{COOH})_2$. Der „Manilkopal“ des Handels wird derzeit von Coniferen: *Dammara orientalis* abgeleitet; TSCHIRCH und KOCH¹⁰⁾ fanden darin 80 Proz. Harzsäuren: 4 Proz. kristallinische Mankopalinsäure $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2$, gibt Phytosterinreaktionen; Mankopalensäure $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$, amorph, 75° Proz. α - und β -Mankopalsäure $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$, F $85-90^\circ$. Aus den Copaivabalsamsorten des Handels (*Copaifera*) stellten schon ältere Autoren, besonders SCHWEITZER¹¹⁾, kristallinische

1) TSCHIRCH u. (f. WEIGEL, Arch. Pharm., Bd. CCXXXVIII, p. 387 (1900). — 2) E. AWENG, Arch. Pharm., Bd. CCXXXII, p. 660 (1895). — 3) A. TH. HENRY, Journ. chem. soc., 1901, p. 1144, Vol. LXXIX. — 4) TSCHIRCH u. A. BALZER, Arch. Pharm., Bd. CCXXXIV, p. 289 (1896); UNVERDORFEN, Schweigg. Journ., Bd. LX, p. 82 (1830). — 5) T. H. EASTERFIELD u. ASTON, Chem. Centr., 1903, Bd. II, p. 375. — 6) A. C. OUDEMANS jun., Lieb. Ann., Bd. CLXX, p. 213 (1873). — 7) TSCHIRCH u. B. NIEDERSTADT, Arch. Pharm., Bd. CCXXXIX, p. 145 (1901). — 8) E. HECKEL, Just bot. Jahresber., 1901, Bd. II, p. 53; Compt. rend., Tome CV, p. 359 (1887); Tome CIX, p. 382 (1889). — 9) TSCHIRCH u. STEPHAN, Arch. Pharm., Bd. CCXXXIV, p. 552 (1896). Ältere Lit.: UNVERDORFEN, Schweigg. Journ., Bd. LIX, p. 460 (1830); H. SCHWARZ, Dingl. pol. Journ., Bd. CCXXVII, p. 374 (1878). — 10) TSCHIRCH u. M. KOCH, Arch. Pharm., Bd. CCXL, p. 202 (1902). — 11) G. SCHWEITZER, Pogg. Ann., Bd. XVII, p. 487 (1829); Bd. XXI, p. 172 (1831); H. FEHLING, Lieb. Ann., Bd. XL, p. 110 (1841); STRAUSS, ibid., Bd. CXLVIII, p. 148 (1868).

Harzsäuren dar; in neuerer Zeit haben TSCHIRCH und KETO¹⁾ dieses Gebiet eingehend bearbeitet. Die Copaivaharzsäuren scheinen in ihrem Verhalten den Coniferenharzsäuren ähnlich zu sein. Es wurden isoliert aus „Maracaibobalsam“: β -Metacopaivasäure $C_{22}H_{32}O_4$, gibt die LIEBERMANNsche Cholestolprobe; aus „Parabalsam“: Paracopaivasäure $C_{20}H_{32}O_2$ und Homoparacopaivasäure $C_{18}H_{28}O_3$; aus afrikanischem Illurinbalsam 2–3 Proz. Illurinsäure $C_{20}H_{28}O_3$, F 128–9°. Ob diese Säuren tatsächlich mit Pimarsäure verwandt sind, wie die Formeln vermuten lassen, muß noch sichergestellt werden. Der von HART²⁾ in der Wurzelrinde von *Piscidia Erythrina* entdeckte toxische Bestandteil „Piscidin“ scheint ebenfalls wesentlich aus Harzsäuren zu bestehen. FREER und CLOVER³⁾ unterschieden die zweibasische Piscidinsäure $C_{11}H_{12}O_7$, welcher sie aliphatische Natur zuschreiben, und zwei andere kristallisierbare Stoffe $C_{23}H_{20}O_7$ und $C_{22}H_{18}O_6$, beide zwei OCH_3 -Gruppen enthaltend.

Von weitergehendem Interesse sind sodann die Harzsäuren aus dem Kernholze von Guajacum. Die Bläuung des alkoholischen Guajacum-extraktes mit HNO_3 beobachtete schon BRANDE⁴⁾ (1808). UNVERDORFEN⁵⁾ schied das Harz mit NH_3 in eine nicht oxydable und in eine bläuungsfähige Fraktion. HLASIWETZ⁶⁾ gelang es von den nicht bläuungsfähigen Harzbestandteilen die 10 Proz. des Harzes bildende kristallisierende Guajakharzsäure zu fassen. HADELICH⁷⁾ isolierte endlich die leicht oxydable und dadurch sich blaufärbende Harzsäure in der Guajakonsäure, welche etwa 70 Proz. des Harzes bildet und nur amorph bekannt ist. Eine dritte nur in ganz geringer Menge vorkommende Guajakharzsäure ist RIGHINIS Guajaksäure, oder Guajacinsäure. DOEBNER und LÜCKER⁸⁾ charakterisieren die Harzsäuren aus Guajacum folgendermaßen: Guajakharzsäure $C_{26}H_{24}O_4$ mit einer OH-Gruppe, F 86°, gibt eine grüne Eisenreaktion und liefert bei der trockenen Destillation Guajakol, Pyroguajacin und Tiglinaledehyd. Guajakonsäure $C_{20}H_{24}O_5$, F 74–76°, amorph. mit 2 Hydroxylen, im Gegensatz zur ersten Säure in Alkalikarbonaten löslich, bläut sich mit Ozon und anderen oxydierenden Mitteln. Bei der trockenen Destillation entstehen auch aus dieser Säure Guajakol und Pyroguajacin $C_{19}H_{22}O_3$; in der Kalischmelze entstehen etwas Essigsäure, Ameisensäure, Protocatechusäure, vielleicht auch Homobrenzkatechin. 3. Guajacinsäure $C_{21}H_{22}O_7$? F 200°, mit 3 OH-Gruppen, gibt mit alkoholischer $FeCl_3$ -Lösung eine unbeständige hellblaugrüne Färbung; sie ist im Gegensatz zu den beiden ersten Säuren in Benzol unlöslich. Guajakonsäure läßt sich aus der Benzollösung durch Petroläther fällen. Nach HERZIG und SCHIFF⁹⁾ enthält die Guajakharzsäure 2 OH und 2 OCH_3 -Gruppen; Pyroguajacin enthält 1 OCH_3 und hat die Formel $C_{13}H_{14}O_2$,

1) TSCHIRCH u. KETO, Arch. Pharm., Bd. CCXXXIX, p. 548 (1901); TSCHIRCH, Verhandl. Naturforsch. Ges. Hamburg, 1901, Bd. II (2), p. 639; L. VAN ITALLIE, Journ. Pharm. Chim., Tome XX, p. 337 (1905). — 2) E. HART, Ber. chem. Ges., Bd. XVI, p. 1503 (1883); SWATERS, Chem. Centr., 1896, Bd. II, p. 397. — 3) P. C. FREER u. A. M. CLOVER, Chem. Centr., 1901, Bd. II, p. 41. — 4) W. BRANDE, Ann. de chim., Tome LXVIII, p. 140 (1808). — 5) O. UNVERDORFEN, Pogg. Ann., Bd. XVI, p. 369 (1829); ferner THIERRY, Journ. prakt. Chem., Bd. XXIV, p. 333 (1841); PELLETIER, Berzelius' Jahresber., Bd. XXII, p. 346 (1843); SCHÖNBEIN, Pogg. Ann., Bd. LXXXIII, p. 489 (1848); C. VÖLCKEL, Lieb. Ann., Bd. LXXXIX, p. 345 (1854). — 6) HLASIWETZ, Lieb. Ann., Bd. CVI, p. 361 (1858); Bd. CXII, p. 182 (1859). — 7) HADELICH, Journ. prakt. Chem., Bd. LXXXVII, p. 321 (1862). — 8) O. DOEBNER u. E. LÜCKER, Arch. Pharm., Bd. CCXXXIV, p. 590 (1896). — 9) J. HERZIG u. F. SCHIFF, Ber. chem. Ges., Bd. XXX, p. 378 (1897); Monatshefte Chem., Bd. XVIII, p. 714 (1897); Bd. XIX, p. 3 (1898).

während der Guajakharzsäure selbst die Formel $C_{20}H_{26}O_4$ gegeben wird. Guajakonsäure findet sich nach SCHAEER und PETZOLD¹⁾ bei Zygophyllaceenharzen verbreitet; sie kommt vor bei *Bulnesia Sarmienti*, *Retamo* und *arborea*, *Porlieria hygrometrica* und *Lorentzii* und bei *Larrea divaricata*. Die Natur des aus Guajakonsäure durch Oxydation entstehenden blauen Farbstoffes ist nicht näher bekannt; nach DOEBNER hat er die Zusammensetzung $C_{20}H_{20}O_6$ und gibt sehr leicht Sauerstoff ab. Die übrigen Harzsäuren, von denen hier nicht alle beschriebenen aufgezählt werden können, sind sehr wenig bekannt. Gambodjasäure, der färbende Bestandteil des Gummigutti (72 Proz. desselben), bildet rote amorphe Massen, angebliche Zusammensetzung $C_{20}H_{24}O_4$. In der Kalischmelze erhielten HLASIWETZ und BARTH²⁾ daraus Essigsäure, Buttersäure, Phloroglucin, Brenzweinsäure, Isuvitinsäure. Neuere Arbeiten über Gambodjasäure stammen von LIECHTI und TASSINARI³⁾. Über die Harzsäuren aus Mastixharz (*Pistacia Lentiscus* L.) haben JOHNSTON, HLASIWETZ, HARTSEN und FLÜCKIGER⁴⁾ berichtet; über das Harz von *Pist. Terebinthus* (Chios-terpentin) WIGNER⁵⁾. Boswellinsäure bildet nach TSCHIRCH und HALBEY⁶⁾ 33 Proz. des Weihrauchharzes: $C_{32}H_{52}O_4$, amorph, F 145—50°. Die Harze der Dipterocarpeen, wozu die meisten „Dammar“-sorten des Handels zählen, enthalten, wie GRAF⁷⁾ fand, zum größten Teil Resene und nur wenig Harzsäuren. TSCHIRCH und GLIMMANN⁸⁾ fanden 23 Proz. des von ihnen untersuchten Dammarharzes bestehend aus Dammarolsäure $C_{56}H_{80}O_8$, welche vielleicht der Trachylobsäure aus Zanzibarkopal: $C_{56}H_{88}O_8$ nahesteht. Über die von verschiedenen Elemiharzen (von den Burseraceengattungen *Canarium*, *Amyris*, *Protium*) zu erhaltenden Harzsäuren haben in neuerer Zeit besonders TSCHIRCH mit CREMER und SAAL⁹⁾ berichtet. Alle diese Harze enthalten außerdem die schon erwähnten Amyrine VESTERBERGS, primäre Alkohole der Formel $C_{30}H_{50}O$. Die Elemiharzsäuren, von denen eine größere Reihe aus den Handelselemisorten dargestellt werden konnte, lassen sich nach TSCHIRCH in mehrere Gruppen einreihen. Die Eleminsäuren und Iso-Eleminsäuren haben die Zusammensetzung $C_{39}H_{56}O_4$: erstere kristallisieren und werden durch 1 Proz. Na_2CO_3 abgetrennt. Letztere sind amorph und werden mit 1 Proz. $(NH_4)_2CO_3$ ausgeschüttelt. Die Elemi- und Isoelemisäuren, von denen nur erstere kristallisieren, entsprechen der Formel $C_{37}H_{56}O_4$. Manche der im einzelnen unterschiedenen Säuren dürften sich später als identisch erweisen. Harzsäure aus Galbanum: $C_{26}H_{30}O_3$ [KÜYLENSTJERNA¹⁰⁾].

Vom Hopfenharz werden zwei Harzsäuren angegeben, bezüglich welcher die älteren Untersuchungen von ISSLEIB, BUNGENER, GRESHOFF,

- 1) SCHAEER u. PAETZOLD, Chemik.-Ztg., Bd. XXIII, No. 79 (1899). —
- 2) HLASIWETZ u. BARTH, Lieb. Ann., Bd. CXXXVIII, p. 68. — 3) P. R. LIECHTI, Arch. Pharm., Bd. CCXIX, p. 426 (1891); TASSINARI, Gazz. chim. ital., Vol. XXVI (II), p. 248 (1896). — 4) JOHNSTON, Phil. Trans., 1839, p. 132; HLASIWETZ, Lieb. Ann., Bd. CXLIII, p. 312 (1867); HARTSEN, Ber. chem. Ges., Bd. I, p. 316 (1867); FLÜCKIGER, Arch. Pharm., Bd. CCXIX, p. 170. — 5) G. W. WIGNER, Analyst 1880, p. 112. — 6) TSCHIRCH u. HALBEY, Arch. Pharm., Bd. CCXXXVI, p. 487 (1898). — 7) B. GRAF, Arch. Pharm., Bd. CCXXVII, p. 97 (1889). — 8) TSCHIRCH u. GLIMMANN, ibid., Bd. CCXXXIV, p. 587 (1896). Ältere Lit.: DULK, Journ. prakt. Chem., Bd. XLV, p. 16 (1848); THOMSON, Lieb. Ann., Bd. XLVII, p. 351 (1843); LUCANUS, Schweigg. Journ., Bd. LVI, p. 60 (1829). — 9) A. TSCHIRCH u. J. CREMER, Arch. Pharm., Bd. CCXL, p. 293, 321 (1902); TSCHIRCH u. O. SAAL, ibid., Bd. CCXLI, p. 149 (1903); TSCHIRCH u. O. SAAL, ibid., Bd. CCXLII, p. 366, 348, 352, 366 (1904). Frühere Angaben bei BUKI, ibid., Bd. CCXII, p. 385 (1878). — 10) K. G. v. KÜYLENSTJERNA, Arch. Pharm., Bd. CCXLII, p. 533 (1904).

HAYDUCK, SEYFFERT und ANTROPOFF¹⁾ zu vergleichen sind, sowie die neueren Arbeiten von BAMBERGER und LANDSIEDL, BARTH, LINTNER und SCHNELL²⁾. Die α -Hopfenbittersäure (Humulon LINTNERS) $C_{26}H_{28}O_5$ od. $_{30}O_5$, sowie die β -Säure oder Lupulinsäure dürften olefinische Terpenabkömmlinge sein. Von *Betula* wurde durch KOSMANN³⁾ die Betuloresinsäure $C_{36}H_{66}O_5$ angegeben als weißer Belag auf jungen Trieben und Blättern entwickelt, bei 94° schmelzend. Das in der Oberhaut der Birke schon von LOWITZ⁴⁾ beobachtete Betulin wird aus der Rinde mit heißem Alkohol extrahiert (10—12 Proz. Ausbeute) und wird aus Äther kristallisiert erhalten. Es ist auch sublimierbar. Nach HAUSMANN⁵⁾ ist es ein zweiwertiger Alkohol $C_{36}H_{60}O_3$. PATERNO⁶⁾ erhielt bei der Destillation mit P_2O_5 daraus einen Kohlenwasserstoff $C_{11}H_{16}$, Kp 245—50°; vielleicht ist das Betulin den Resinolen beizuzählen. Eine kristallisierte Rübenharzsäure $C_{22}H_{36}O_2 \cdot H_2O$ stellten ANDRLIK und VOTOČEK⁷⁾ aus Zuckerrübe dar. Aus den harzreichen Balanophoraceen wurde durch PECKOLT⁸⁾ aus *Scybalium fungiforme* Sch. u. Endl. eine kristallinische Scybalinsäure dargestellt. Zu den Harzen werden endlich noch einige toxische Substanzen gezählt: Kawaharze aus der Wurzel von *Piper methysticum*⁹⁾. Angeblich wirken auch Harze aus *Zygadenus venenosus* toxisch¹⁰⁾.

§ 8.

Die Milchsäfte und deren Stoffe.

Die als Milchsaftröhren, Milchsaftezellen bezeichneten, durch ihren Inhalt und ihre anatomischen Eigentümlichkeiten höchst auffälligen Organe der Pflanzen, nehmen unter den Sekretbehältern eine Sonderstellung ein. Daß die Milchröhren als Organe anzusehen sind, welche weitverbreitet mannigfache Stoffe führen, die im Stoffwechsel tiefergreifenden und für das Leben der Pflanze wichtigen Veränderungen nicht mehr unterliegen, z. B. Kautschuk, Guttapercha, Alkaloide u. a., ist für ihre Zurechnung zu den Sekretbehältern entscheidend. Andererseits bieten Momente, wie das häufig dauernde Erhaltenbleiben des lebenden Protoplasmakörpers mit dessen charakteristischen Contentis, der häufig sehr bedeutende Reichtum an plastischen Materialien, wie Stärke, Zucker, Eiweißsubstanzen, fettartigen Stoffen, ferner gewisse vergleichend-anatomische Beziehungen zu den Siebröhren, welche in einzelnen Fällen kaum in Abrede zu stellen sind¹¹⁾, genugsam Anhaltspunkte, um die Milchröhren nicht als ausschließlich im Dienste der Stoffausscheidung stehende Organe anzusehen. Die weiße Farbe der

1) M. ISSLEIB, Arch. Pharm., Bd. CCXVI, p. 345 (1880); H. BUNGENER, Chem. Centr., 1886, p. 627; 1891, Bd. II, p. 710; GRESHOFF, ibid., 1888, Bd. I, p. 834; M. HAYDUCK, ibid., 1889, Bd. I, p. 20; H. SEYFFERT, 1892, Bd. I, p. 891; 1896, Bd. I, p. 448; BAMBERGER u. LANDSIEDL, ibid., 1902, Bd. II, p. 745. — 2) G. BARTH, Zeitschr. gesamt. Brauwes., Bd. XXIII, p. 509 ff. (1900); C. J. LINTNER u. J. SCHNELL, ibid., Bd. XXVII, p. 666 (1904). — 3) KOSMANN, Journ. pharm. (2), Tome XXVI, p. 107. — 4) LOWITZ, Crells Ann., 1788, Bd. I, p. 313. — 5) U. HAUSMANN, Lieb. Ann., Bd. CLXXXII, p. 368 (1876); WILESHINSKY, Just bot. Jahresber., 1877, p. 634; N. FRANCHIMONT, Ber. chem. Ges., Bd. XII, p. 7 (1879); J. WHEELER, Chem. Centr., 1900, Bd. I, p. 353. — 6) PATERNO u. SPICA, Journ. pharm. chim. (4), Tome XXVII, p. 155 (1878). — 7) K. ANDRLIK u. E. VOTOČEK, Chem. Centr., 1898, Bd. I, p. 621. — 8) Th. PECKOLT, Zeitschr. allg. österr. Apothek.-Ver., Bd. XVIII, p. 369 (1880). — 9) Vgl. P. SIEDLER, Verhandl. Naturforsch.-Vers. Kassel, 1903, Bd. II (1), p. 113. — 10) VEJUX-TYRODE, Biochem. Centr., 1904, Ref. No. 67. — 11) Vgl. jedoch H. KNIEP, Flora 1905, p. 179.

Milchsäfte (gelbe und rote Milchsäfte, wie sie bei einer Reihe von Papaveraceen vorkommen, sind selten) rührt von der emulsionartigen Beschaffenheit des Inhaltes her, die sich ja übrigens auch im Inhalte mancher Sekretgänge (Umbelliferen, Burseraceen) zeigt. Die feinen Milchsaftkügelchen beobachtete schon LEEUWENHOEK 1685, TREVIRANUS und MEYEN sahen an ihnen die Molekularbewegungen. Chemische Analysen des Milchsaftees nahmen schon CHAPTAL¹⁾ (1797, *Euphorbia cyparissias*) und andere ältere Chemiker vor. Die Versuche von C. H. SCHULTZ²⁾, in dem Milchsaft der Pflanzen ein Analogon des Blutes festzustellen und eine Zirkulation des Milchsaftees anzunehmen, waren eine schon sehr bald nach ihrer Publikation widerlegte phantasievolle Hypothese ohne tatsächliche Basis. Durch den Reichtum der Milchsäfte an Harz, Alkaloiden wurde schon DECANDOLLE zur Auffassung geführt, daß die Milchsäfte Absonderungen der Pflanzen sind.

Die seit MALPIGHI und GREW viel studierte Anatomie der Milchsaftbehälter findet sich bei DE BARY und HABERLANDT³⁾ erschöpfend dargestellt. Man unterscheidet bekanntlich zwei sehr differente Typen von Milchröhren. In dem einen Falle bilden die Milchröhren meist dichotom verzweigte, ziemlich dickwandige Schläuche, die schon im Embryo angelegt werden, und in den Vegetationspunkten dauerndes Spitzenwachstum beibehalten, schließlich ein reich verzweigtes, aus relativ wenigen Zellen von enormer Länge bestehendes Milchsafsystem darstellen: dies sind die ungegliederten Milchröhren der Euphorbiaceen, Urticeen, Moraceen, Asclepiadeen, Apocynen. Inwieweit sekundär neue Röhren entstehen, ist nicht bekannt⁴⁾. Im anderen Falle handelt es sich um Längszüge von Zellen, die häufig durch Queranastomosen verbunden sind, und in welchen sehr früh durch Durchbrechung der Querwände offene Kommunikation eintritt: dies sind die gegliederten Milchröhren der Compositen, Campanulaceen, Convolvulaceen, Sapotaceen, Papayaceen, Papaveraceen, Aroideen, Musaceen⁵⁾. In den ungegliederten Milchröhren bleibt das Protoplasma, in welchem TREUB⁶⁾ zuerst zahlreiche kleine Zellkerne nachweisen konnte, zeitlebens erhalten. In den gegliederten Milchröhren der Papaveraceen, Cichoriaceen, Campanulaceen u. a. fand SCHMIDT⁷⁾ dasselbe, während sich die Milchsafzellen der Convolvulaceen wie echte Sekreträume verhalten, d. h. im Alter mit zunehmendem Reichtum an Milchsaft ihren lebenden Plasmaleib einbüßen (CZAPEK l. c.). Daß der Milchsaft, wie BERTHOLD⁸⁾ annimmt, „ein eigentümlich metamorphosierter Plasmakörper“ sei, welcher sich durch große Leichtflüssigkeit auszeichnet, dürfte ein weniger ansprechender Ausdruck für die obwaltenden Verhältnisse sein, als die Meinung, die wir bei SCHMIDT, KALLEN und MOLISCH⁹⁾ finden, wonach

1) CHAPTAL, Ann. de chim., Tome XXI, p. 284 (1797). Historisches über Milchsaft bei CHIMANI, Bot. Centr., Bd. LXI, p. 305 (1895). — 2) C. H. SCHULTZ, Kreislauf des Saftes im Schöllkraut (1822); Natur der lebenden Pflanze, 1823. Hierzu MOHL, Bot. Ztg., 1843, p. 553; Vegetabil. Zelle, p. 92. — 3) BARY, Vergleichende Anatomie der Vegetationsorgane, 1877, p. 191; HABERLANDT, Physiolog. Pflanzenanatomie, 3. Aufl. (1904), p. 300. — 4) Lit.: SCHMALHAUSEN bei BARY, l. c., p. 205; CHAUVEAUD, Ann. sc. nat. (7), Tome XIV, p. 1 (1891). — 5) Vgl. hierzu: SCOTT, Arbeit. bot. Inst. Würzburg, Bd. II, p. 648 (1881); CZAPEK, Sitzber. Wien. Akad., Bd. CIII (I), p. 87 (1894); LAUTERBACH, Dissert. Heidelberg, 1889; YDRAC, Journ. Bot., Tome XIX, p. 12 (1905). — 6) M. TREUB, Compt. rend., 1. Sept. 1879; SCHMITZ, Zellkerne der Thallophyten, 1879. — 7) E. SCHMIDT, Bot. Ztg., 1882, p. 435. — 8) BERTHOLD, Protoplasma-mechanik, p. 30. — 9) SCHMIDT, l. c.; KALLEN, Flora 1882, p. 86; H. MOLISCH, Studien über Milchsaft, p. 4 (1901).

der Milchsafft ein Analogon des Zellsaftes bildet. Dabei tut es nichts zur Sache, wenn, wie wahrscheinlich, die Milchsaftkügelchen im Plasma entstehen und erst sekundär in die große Zentralvakuole aufgenommen werden; für die in manchen Milchröhren massenhaft auftretenden Stärkekörner hat übrigens schon MOLISCH (l. c.) direkt gezeigt, daß sie aus Leukoplasten im Protoplasmaschlauche entstehen¹⁾. In MOLISCHS interessanten Studien finden sich auch Beobachtungen über Vorkommen von Proteinkörnern in den Milchröhren der Euphorbiaceen und Moraceen, und von Elaioplasten bei Homalanthus. KIENITZ-GERLOFF²⁾ wies nach, daß zwischen Milchröhren und ihren Nachbarzellen Plasmodesmen bestehen. Von Bedeutung ist die Feststellung SCHWENDENERS³⁾, daß ein länger dauerndes Dickenwachstum der Membran von Milchröhren höchstens in beschränktem Maße statthaben kann. Schon das intensive Hervorquellen des Milchsafte nach Verletzungen zeigt den hohen hydrostatischen Druck an, welcher im Milchröhreninhalte herrscht. Wie SCHWENDENER nachwies, kontrahieren sich die geöffneten Milchröhren infolge des Nachlassens der Spannung. Daß bei einer lokal erzeugten Druckverminderung unter solchen Umständen leicht ausgedehnte Bewegungen im Milchröhreninhalt hervorgerufen werden, ist kaum zu bezweifeln, und möglicherweise ist dies einer jener Vorteile, welche das Milchsafsystem in ökologischer Hinsicht bietet, um Wundverschluß, Schutz gegen Tiere herbeizuführen. Seit CARRADORI⁴⁾ ist es bekannt, wie leicht Entleerung von Milchsafft bei *Lactuca* und anderen Cichoriaceen auf Berührung der milchsaffhaltigen Haare erfolgt: KNY und ZANDER⁵⁾ haben diese wirksame Einrichtung in neuerer Zeit näher studiert. Solche Vorkommnisse lassen es berechtigt erscheinen, mit DE VRIES⁶⁾ und anderen Forschern dem Milchsafft die ökologische Bedeutung von Schutzmitteln beizumessen. Andererseits kann durch den hohen Druck des Milchsafte Entleerung auch in andere Räume erfolgen, so in Gefäße, was HÖHNEL⁷⁾ näher in neuerer Zeit verfolgt hat. HABERLANDT⁸⁾ hat gezeigt, wie die Milchröhren in den Laubblättern der Euphorbiaceen, besonders reichlich unter dem Assimilationsparenchym verzweigt sind, und daß das Leitparenchym der Blattnerven um so schwächer entwickelt ist, je reichlicher Milchröhren im Mesophyll auftreten. Daß diese Korrelationen bestimmten physiologischen Beziehungen mit dem Milchsafsystem entsprechen, ist wohl nicht in Abrede zu stellen; doch ist es bisher noch nicht gelungen, sicher begründete Vorstellungen über die in Frage kommenden physiologischen Leistungen auszubilden.

Nach meinem Dafürhalten sind heute schon genug Tatsachen bekannt, welche zeigen, daß das Milchgefäßsystem keinem rein sekretorisch fungierenden Apparate entspricht. Es ist vielmehr wahrscheinlich, daß

1) Vgl. auch C. POTTER, Journ. Linn. Soc., Vol. XX, p. 446 (1884). — 2) KIENITZ-GERLOFF, Bot. Ztg., Bd. XLIX, p. 1 (1891). Auch R. BAAR, Sitz.-Ber. Lotos, 1902, p. 97. — 3) SCHWENDENER, Sitz.-Ber. Berl. Akad., 1885, Bd. I, p. 323. — 4) CH. CARRADORI, Schweigg. Journ., Bd. XXV, p. 456 (1819). — 5) L. KNY, Bot. Centr., Bd. LVI, p. 392 (1893); R. ZANDER, Die Milchsaffhaare der Cichoriaceen, Biblioth. botan., 1896; DELPINO, Malpighia, Bd. III, p. 337 (1889). — 6) DE VRIES, Landw. Jahrb., Bd. X, p. 687 (1881); RAUWENHOFF, Just bot. Jahresber., 1881, Bd. I, p. 53; H. KNIEP, Flora 1905, p. 182. — 7) F. v. HÖHNEL, Österr. bot. Ztg., 1878, No. 1. Die irrigen Vorstellungen von TRÉCUL hierüber wurden schon durch HANSTEIN widerlegt. (Die Milchsaffgefäße, Berlin 1864). — 8) G. HABERLANDT, Sitz.-Ber. Wien. Akad., Bd. LXXXVII (I), p. 51 (1883); Physiol. Pflanzenanat., 3. Aufl., p. 302; PIROTTA u. MARCATILI, Bot. Centr., Bd. XXVI, p. 212 (1886); Just bot. Jahresber., 1886, Bd. I, p. 922; M. DEHMEL, Dissert. Erlangen, 1889; auch O. MAYUS, Beiheft. Bot. Centr., Bd. XVIII (1), p. 273 (1905).

sich im Milchsafsysteme physiologisch-chemische Leistungen der verschiedensten Art abspielen, und daß die Anschauung, die Milchröhren seien Sekretbehälter, ebenso einseitig ist, wie die ebenfalls geäußerte Ansicht, daß sie in erster Linie als Leitungsbahnen für plastische Stoffwechselprodukte anzusehen sind. Schon ältere Erfahrungen in der Literatur geben an, daß die stoffliche Zusammensetzung des Milchröhreninhaltes mit der Ernährung der Gewächse schwankt. CANDOLLE¹⁾ sah bei etiolierten Pflanzen den Milchsaft abnorm wässerig werden, was SACHS in neuerer Zeit bestätigte. HUMBOLDT²⁾ berichtete, daß die Milch in der Frucht von *Carica Papaya* mit Nähern der Reifezeit spärlicher und wässriger wird. Daß aber eine primäre Bildung von Milchsaft unabhängig von der Aufnahme der Assimilationstätigkeit bei Lichtgenuß erfolgt, hat FAIVRE³⁾ für *Tragopogon porrifolius* gezeigt. SCHULLERUS⁴⁾ fand, daß der Milchsaft von *Euphorbia Lathyris* bei Unmöglichmachen der Kohlensäureassimilation an plastischen Stoffen verarmt und überhaupt an Quantität abnimmt. Inwiefern nun diese Störungen in Ausbildung und in normaler Zusammensetzung des Milchsaftes Rückschlüsse auf Funktionen der Milchröhren gestatten, ist durchaus problematisch. Viele Forscher haben die Bedeutung der Milchröhren als Leitungsbahnen auf derartige Tatsachematerialien begründet, doch läßt sich eine Störung physiologischer Prozesse in räumlich getrennten Organen nach Störung einer normalen Milchsaftversorgung derzeit nicht als erwiesene Tatsache hinstellen. Ob die Translokation der Stärke, auf welche TREUB⁵⁾ die Aufmerksamkeit gelenkt hat, eine isolierte Bedeutung für die Milchröhren selbst, oder für die ganzen Gewebekomplexe, die von den Röhren durchzogen werden, besitzt, ist ebenfalls eine unentschiedene Sache. Vieldeutig ist schließlich auch die von WARROW⁶⁾ an den Milchsaftidioblasten von *Acer*-arten gemachte Beobachtung, daß während der Fruchtreife in den Blättern das Sekret abnimmt, während die Sekretmenge in den Früchten zunimmt; abgesehen davon, daß zahlenmäßige Angaben über einschlägige Verhältnisse überhaupt nicht vorhanden sind. Die noch ausstehende kritische Bearbeitung der Physiologie der Milchsaftbehälter wird in erster Linie den Gesichtspunkt einzunehmen haben, daß der Milchsaft verschiedener Pflanzen nicht immer im Dienste der gleichen Funktionen steht, oder wenigstens in den einzelnen Fällen bald diese, bald jene Bedeutung in den Vordergrund tritt. Man darf wohl jetzt schon behaupten, daß man mit der Würdigung eines physiologischen Momentes für sich allein keine allgemeingültigen Gesichtspunkte hinsichtlich der Physiologie der Milchsaftbehälter liefern kann. Vielleicht ist das, was wir „Milchsaft“ nennen, physiologisch höchst ungleichwertig.

Zu diesem Ergebnisse führen auch die vorhandenen Analysen von Milchsäften. Im Milchsaft von *Carica Papaya* fand schon VAUQUELIN eiweißartige und fettartige Stoffe. BOUSSINGAULT⁷⁾ fand darin eine

1) CANDOLLE, Pflanzenphysiologie, deutsch von RÖPER, Bd. I, p. 236. — 2) v. HUMBOLDT, Reise, Bd. V, Kap. XVI. — 3) E. FAIVRE, Études sur les latifères, Lyon 1879; Compt. rend., Tome LXXXVIII, p. 269 (1879); Just bot. Jahresber., 1879. Bd. I, p. 524. — 4) SCHULLERUS, Abhandl. des Bot. Vereins Prov. Brandenburg, Bd. XXIV (1882). — 5) TREUB, Annal. Jard. bot. Buitenzorg, 1882, No. 37; KNEP (l. c. p. 152) hat gezeigt, daß sich der Stärkegehalt des Milchsaftes bei Euphorbiaceen im Dunklen auch nach Entfernung des Endosperms nicht vermindert. — 6) WARROW, Beihefte bot. Centr., Bd. XV, p. 515 (1903). — 7) BOUSSINGAULT, Die Landwirtschaft in ihren Bez. z. Chem., deutsch von GRAEGER (1854), Bd. I, p. 79; Bd. III, p. 5.

fibrinartige Substanz, Zucker, Wachs, Harz. Im Milchsafte des *Brosimum galactodendron* konstatierte BOUSSINGAULT einen wachartigen Stoff, eine fibrinartige Substanz, etwas Zucker, Säure, von Aschenstoffen Calciumphosphat, Aluminiumoxyd, Kieselsäure; im Milchsafte von *Hevea crepitans* eiweißartige Stoffe, apfelsaures Kali und Ca. FARADAY¹⁾ analysierte zuerst den Milchsaft von *Hevea guianensis*; 1000 Teile frischen Saftes enthielten 563 Teile Wasser und organische Säuren, 317 Teile Kautschuk, 19 Teile Eiweiß, 71 Teile bittere N-reiche Stoffe, 29 Teile alkohollösliche Stoffe. Im konservierten Milchsafte des *Brosimum galactodendron* fand HEINTZ²⁾ 57,3 Proz. Wasser, 0,4 Proz. Eiweiß, 5,8 Proz. Wachs, 31,4 Proz. Harz, 4,7 Proz. Zucker und Gummi, 0,4 Proz. Asche; der frische Milchsaft enthält nach späteren Analysen von BOUSSINGAULT³⁾ 35,2 Proz. Wachs und harzige Stoffe, 2,8 Proz. zuckerartige Substanzen, 1,7 Proz. Eiweißstoffe, 0,5 Proz. alkalische Erden und Phosphate, 58 Proz. Wasser. WEISS und WIESNER⁴⁾ fanden in dem schwach sauer reagierenden Milchsafte von *Euphorbia Cyparissias* 72,13 Proz. Wasser, 15,72 Proz. Harz, 2,73 Proz. Kautschuk, 3,64 Proz. Gummi, 4,10 Proz. Zucker und N-freie Extraktstoffe, 0,14 Proz. Eiweiß, 0,98 Proz. Asche. Im frischen Milchsafte von *Ficus elastica* sind enthalten nach ADRIANI⁵⁾ 82,3 Proz. Wasser, 9,57 Proz. Kautschuk, 1,58 Proz. alkohollösliches Harz, 0,36 Proz. Mg-Salze organischer Säuren. HENKE⁶⁾ analysierte den Milchsaft von 2 *Euphorbia*-arten; in Prozenten waren enthalten bei:

	Euphorbon	ätherisches Harz	ätherunlösliches Harz	Kautschuk	Äpfelsäure	Alkohollösliches Gummi und Salze	Alkohollösl. Gummi und Salze
Euph. resinifera Berg	34,6	26,9	14,2	1,1	1,5	8,1	12,39
„ Cattimandoo Elliot	35,0	27,4	13,7	1,5	1,15	7,6	12,15

Der von MULDER⁷⁾ untersuchte getrocknete Milchsaft von *Antiaris toxicaria* enthielt 16,14 Proz. Eiweiß, 12,34 Proz. Gummi, 20,9 Proz. Harz, 3,56 Proz. Antiarin, 6,31 Proz. Zucker, 33,7 Proz. Extraktivstoffe und Salze. Der Milchsaft von *Bassia latifolia* Roxb., den HECKEL und SCHLAGDENHAUFFEN⁸⁾ untersuchten, enthielt 87,4 Proz. Wasser, Spuren von Ameisensäure und Essigsäure, 1,67 Proz. wasserunlösliche organische Stoffe, 0,17 Proz. wasserlöslichen Gerbstoff und Gummi, 2,04 Proz. alkohollösliches Harz, 2,82 Proz. acetonlösliches Harz, 1,8 Proz. Guttapercha, 3,59 Proz. Aschenstoffe. Im Milchsafte von *Ficus Carica* fand MUSSI⁹⁾ 66,18 Proz. Wasser, 0,76 Proz. Asche, 33 Proz. organische Stoffe; Eiweiß, Glukose, Äpfelsäure, Gummi, Pektin, Wachs, Harz, Kautschuk wurden qualitativ nachgewiesen. Im Milchsafte von *Asclepias Cornuti* fand MAREK¹⁰⁾ etwa 17 Proz. Trockenrückstand; der Milchsaft selbst enthielt 0,25 Proz. Gesamt-N, 0,8 Proz. Zucker, 1,2 Proz. Asche. Von den 17 Proz. Trockensubstanz waren 6 Proz. wasserlöslich, vom Reste lösten sich 10 Proz. in Äther. Kautschuk war zu 1,5 Proz. vorhanden.

1) FARADAY, Berzelius' Jahresber., 1827, p. 246. — 2) HEINTZ, Pogg. Ann., Bd. LXV, p. 240 (1845). — 3) BOUSSINGAULT, Agronomie, Tome VII, p. 64 (1884). — 4) WEISS u. WIESNER, Bot. Ztg., Bd. XIX, p. 41 (1861). — 5) ADRIANI, Jahresber. Fortschr. Chem., 1851, p. 520. — 6) G. HENKE, Arch. Pharm., Bd. CCXXIV, p. 729 (1886). — 7) MULDER, Physiol. Chem. (1844), p. 823. — 8) E. HECKEL u. SCHLAGDENHAUFFEN, Compt. rend., Tome CVII, p. 949; Tome CVIII, No. 2/3 (1889). — 9) U. MUSSI, Just bot. Jahresber., 1891, Bd. I, p. 53. — 10) J. MAREK, Journ. prakt. Chem., Bd. LXVIII, p. 385, 449 (1903).

Mikrochemische Erfahrungen über die im Milchsafte vorhandenen Stoffe finden sich dargelegt bei SCHIMPER¹⁾ und bezüglich zahlreicher anorganischer und organischer Substanzen ferner in den schon erwähnten Studien von MOLISCH.

Aschenstoffe scheinen in Milchsäften meist in den sonst verbreiteten Quantitäten vorzukommen, doch geben die erwähnten Analysen einige Beispiele von höherem Aschengehalt. Kali wies SCHIMPER reichlich nach im Opium und Lactucamilchsaft, während der Kaligehalt des Milchsafte von Euphorbia Lathyris nur sehr gering war. Natron wurde in Milchsaft bisher selten nachgewiesen, dürfte jedoch wohl meist nicht fehlen. Magnesia ist nach den Angaben von SCHIMPER und MOLISCH in größeren Quantitäten sehr häufig in Milchsäften nachweisbar, so enthält nach den Erfahrungen des zweitgenannten Forschers der Milchsaft von Ficus elastica sehr reichlich Mg; es ist unbekannt, mit welchen sonstigen Substanzen des Milchsafte der große Mg-Gehalt zusammenhängt. In manchen Fällen versagten wiederum die angewendeten Mg-Reaktionen. Kalk, meist als Malat oder als wasserlösliches Salz anderer organischer Säuren zugegen, ist sehr häufig in großer Menge vorhanden. SCHIMPER fand Ca in der Asche des Milchsafte von Papaver, Ficus, Euphorbia und Lactuca. Nach MOLISCH gelingt es häufig sehr gut, im frischen Milchsafte den Kalk mit H_2SO_4 in bekannter Art nachzuweisen. Sehr viel Calciummalat enthält der Milchsaft von Euphorbia Lathyris; dazu zählen wohl auch viele der von DIETZ²⁾ beschriebenen kristallinischen Abscheidungen. Bemerkenswert ist das durch HOLLE³⁾ von Sapotaceenmilchsaftschläuchen (Mimusops globosa Gärtn.; M. Balata Grtn.) bekannt gewordene Vorkommen von Kristallmehl aus oxalsaurem Kalk. In den Milchsaftschläuchen von Convolvulus fand ich selbst Auftreten von oxalsaurem Kalk nach Kochen des Untersuchungsmaterials. Chloride im Milchsafte konnte MOLISCH manchmal reichlich, manchmal gar nicht nachweisen. Reichliches Vorkommen von Kalisalpeter konstatierte KILIANI⁴⁾ im Milchsafte von Antiaris toxicaria. Auch für den Milchsaft von Lactuca wurde ein Gehalt von KNO_3 angegeben. Phosphorsäure kann in der Asche von Milchsäften anscheinend immer festgestellt werden; im frischen Milchsafte vermochten lösliche Phosphate nicht immer nachgewiesen zu werden. Schwefelsäure fand SCHIMPER im Papaver- und Lactucamilchsafte. Im Lactucarium wies übrigens SCHIPEROWITSCH⁵⁾ Fe, Mg, Ca, K, Na, SiO_2 , H_2SO_4 , H_3PO_4 nach. MAREK fand im Milchsafte von Asclepias Cornuti K, Na, Ca, Mg, Fe, Al, Cl, SO_4 , PO_4 , SiO_2 und CO_2 .

Stoffe der Fettreihe. Das im Milchsafte von Brosimum galactodendron vorkommende Fett oder Wachs soll nach BOUSSINGAULT⁶⁾ große Ähnlichkeit mit Bienenwachs besitzen, ist leicht löslich in Äther und in Alkalien, wenig löslich in Alkohol; sonst ist übrigens über diesen merkwürdigen Stoff, welcher 84,1 Proz. des Trockenrückstandes des Milchsafte ausmacht, nichts bekannt. Zu erwähnen sind hier auch die

1) SCHIMPER, Flora 1890. — 2) A. DIETZ, Just bot. Jahresber., 1882, Bd. I, p. 410. — 3) G. HOLLE, Bot. Centr., Bd. LVI, p. 334 (1893); Arch. Pharm., Bd. CCXXXI, p. 667 (1894). — 4) H. KILIANI, Arch. Pharm., Bd. CCXXXIV, p. 438 (1896). — 5) L. SCHIPEROWITSCH, Pharm. Ztg. f. Rußl., Bd. LVIII, p. 590 (1885). — 6) BOUSSINGAULT, Agronomie, Tome VII, p. 64; Ber. chem. Ges., Bd. XII, p. 374 (1879). Ältere Nachrichten über die Milch des „Kuhbaumes“: A. v. HUMBOLDT, Ann. chim. phys. (2), Tome VII, p. 182 (1817); Schweigg. Journ., Bd. XXVI, p. 231 (1819); BOUSSINGAULT u. M. DE RIVERO, Ann. chim. phys. (2), Tome XXIII, p. 219 (1823); Schweigg. Journ., Bd. XXXIX, p. 329 (1823); R. F. MARCHAND, Journ. prakt. Chem., Bd. XXI, p. 43 (1840).

Beobachtungen von MOLISCH über Elaioplasten im Milchsafte von *Homalanthus* und die Fettkugeln bei *Musa*.

Fettsäuren sind besonders in ihren Kalksalzen recht häufige Bestandteile der Milchsäfte, vielleicht finden sie sich auch frei, da der Milchsafte meist deutlich schwach sauer gegen Lakmus reagiert, manchmal auch amphoter, nie alkalisch (MOLISCH l. c.). Besonders Apfelsäure ist häufig, Oxalsäure scheint seltener vorzukommen. Im Lactucamilchsafte kommt nach SCHIPEROWITSCH außer Apfel- und Oxalsäure auch Citronensäure vor.

Der Lactucamilchsafte enthält ferner Mannit nach den Angaben des letztgenannten Autors. Zucker wurde in den meisten Milchsafteanalysen in geringer Menge gefunden. MOLISCH wies reichlich reduzierenden Zucker im Milchsafte von *Homalanthus* und von Cichoriaceen nach, häufig war jedoch nur negativer Ausfall der mikrochemischen Zuckerprobe zu verzeichnen. Inulin findet sich reichlich im Milchsafte vieler Cichoriaceenwurzeln (MOLISCH). Daß Stärke in Milchröhren mitunter massenhaft vorkommt, ist eine bekannte Tatsache; hierüber sind besonders die Untersuchungen von TREUB¹⁾ zu vergleichen. Asparagin fand AUBERGIER im Lactucamilchsafte.

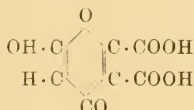
Eiweißstoffe wurden in geringer Menge wohl stets in den untersuchten Milchsäften angetroffen. MOLISCH entdeckte Proteinkörner und Eiweißkristalle im Milchsafte von *Amorphophallus Rivieri*, vielleicht auch bei *Jatropha*arten; Proteinkörner fanden sich aber auch noch bei *Cecropia peltata* und *Brosimum microcarpum*. Mir scheint es jedoch zu weit gegangen, wenn MOLISCH von einem „Reservoir geformten Eiweißes“ spricht; auch reicht die mikrochemische Untersuchung allein zur Würdigung des gesamten Tatbestandes kaum aus. Nach GREEN²⁾ sind im Milchsafte von *Lactuca*, *Mimusops*, *Manihot* und *Carica* proteosenartige Eiweißstoffe vorhanden, welche ein näheres Studium verdienen. Kautschukmilchsäfte enthalten nach WEBER³⁾ 7 Proz. Eiweiß (*Castilloa elastica*).

Sehr merkwürdig ist das weit verbreitete Vorkommen von verschiedenen Enzymen in Milchsäften. Am längsten kennt man das proteolytische Enzym im Milchsafte von *Carica Papaya*, das Papain [WITTMACK, WURTZ, ALBRECHT, A. HANSEN⁴⁾], welches den gegenwärtigen Anschauungen zufolge eine dem Trypsin analoge proteolytische Wirkung besitzt. Ein ähnliches Enzym wies HANSEN l. c. im Milchsafte von *Ficus Carica* nach. Außerdem enthalten *Papaya*- und *Ficus*milchsafte auch noch eine Chymase, und nach MOLISCH l. c. läßt sich Labenzym geradeso bei *Carica hastifolia* nachweisen. Manche Milchsäfte sind nach HANSEN wieder völlig frei von proteolytischen Enzymen; dahin gehören die Milchsäfte von *Chelidonium*, *Scorzonera* und *Taraxacum*. Geringe Mengen von Protease enthält der Milchsafte von *Papaver somniferum*. GUIGNARD⁵⁾ wies im *Manihot*milchsafte Emulsin nach; Emulsin fehlt hingegen dem Milchsafte von *Ricinus* und verschiedenen *Euphorbia*arten. Das bei *Carica Papaya* vorkommende Myrosin ist nach GUIGNARD⁶⁾ nicht im

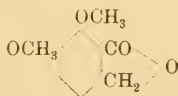
1) M. TREUB, Ann. d. jard. Buitenzorg, 1882, No. 37. — 2) J. REYN. GREEN, Proc. roy. soc., Vol. XL, p. 28 (1886). — 3) WEBER, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVI, p. 3108 (1903). — 4) L. WITTMACK, Just bot. Jahresber., 1881, Bd. I, p. 52; Sitz.-Ber. Ver. naturforsch. Freunde, Berlin 1882; WURTZ u. BOUCHUT, Compt. rend., Tome LXXXIX (1879); Tome XC (1880); ALBRECHT, Just bot. Jahresber., 1881, Bd. I, p. 52; A. HANSEN, Arbeit. bot. Instit. Würzburg, Bd. III, p. 252 (1885); S. H. MARTIN, Journ. of Physiol., 1885. — 5) L. GUIGNARD, Bull. soc. bot., Tome XLI, p. 103 (1894). — 6) GUIGNARD, ibid., p. 67.

Milchsäfte lokalisiert. Daß ferner Oxydasen dem Milchsäfte nicht fehlen, zeigte RACIBORSKI¹⁾ durch die Auffindung seines „Leptomin“ im Milchröhreninhalte, und auch die Kautschukmilchsäfte enthalten Oxydase, durch deren Wirkung teilweise die Dunkelfärbung des koagulierten Kautschuks zustandekommt.

Die im Milchsäfte vorkommenden Alkaloide sind an anderer Stelle behandelt worden. Doch sei nochmals hervorgehoben, daß in manchen Pflanzen die Alkaloidproduktion streng an die Milchröhren geknüpft ist. Dies gilt insbesondere für die Papaveraceen, wie es HESSE²⁾ für das Rhoeadin von Papaver Rhoeas, MOLISCH l. c. für Chelidonium, Sanguinaria, Bocconia, Argemone und Eschscholtzia nachgewiesen hat. Auch die im Milchsäfte von Papaver somniferum und Rhoeas schon von SERTÜNER³⁾ entdeckte Mekonsäure gehört zu den spezifischen Produkten der Milchröhren. Diese Säure läßt sich nach Zerlegung der Alkaloidsalze, in denen Mekonsäure vor allen gebunden vorkommt, mittelst Ammoniak aus der Lösung als Barytsalz ausfällen. Aus Wasser kristallisiert hat sie die Zusammensetzung $C_7H_4O_7 + 3H_2O$. OST sowie REIBSTEIN⁴⁾ haben ihre Konstitution aufgeklärt und ihre stickstoffhaltigen Derivate als Derivate des Pyridons erkannt. Mekonsäure ist Oxypyron-dikarbonsäure:



Schon bei schwachem Erhitzen gibt sie CO_2 ab und geht in Oxypyron-monokarbonsäure oder Komensäure über. Das im Papavermilchsäfte schon 1830 von COUERBE⁵⁾ entdeckte Mekonin hat mit Mekonsäure nichts zu tun, trotz einiger Analogien in der Konstitution. Mekonin ist das Laktone der (unbeständigen) Mekoninsäure $(OCH_3)_2C_6H_2 \cdot CH_2OH \cdot COOH$:



FREUND⁶⁾ hat das Mekonin auch in der Wurzel von Hydrastis canadensis vorgefunden. Diese Vorkommnisse sind kaum anders aufzufassen, als daß das Mekonin in beiden Fällen aus Alkaloiden durch Oxydation entsteht. Im Opium kann es dem Narkotin entstammen, aus welchem man Mekonin bei der Oxydation mit HNO_3 darstellen kann; ebenso kann es über Opiansäure aus dem Hydrastin physiologisch entstehen. Das giftige, schwere Hauterkrankungen und Allgemeinsymptome erzeugende Prinzip von Rhus Toxicodendron, venenata und diversiloba ist nach SCHWALBE⁷⁾ im Inhalt der Milchsafthaare dieser Pflanzen enthalten.

1) M. RACIBORSKI, Ber. bot. Ges., 1898, p. 52. Vgl. auch MOLISCH, l. c., p. 63. — 2) O. HESSE, Lieb. Ann., Bd. CLXXXV, p. 329 (1877). — 3) SERTÜNER, Trommsdorffs Journ. Pharm., Bd. XIII, p. 1, 234 (1805). Ferner: ROBIQUET, Ann. chim. phys. (2), Tome LIII, p. 425 (1833); LIEBIG, ibid., Tome LIV, p. 26 (1833). — 4) H. OST, Journ. prakt. Chem., Bd. XIX, p. 77; Bd. XXIII, p. 439 (1881); Bd. XXVII, p. 257 (1882); F. REIBSTEIN, ibid., Bd. XXIV, p. 276 (1881). Vgl. auch A. PERATONER, Chem. Centr., 1902, Bd. I, p. 1365. — 5) COUERBE, Ann. chim. phys., Tome V, p. 180 (1833); J. HESSERT, Ber. chem. Ges., Bd. XI, p. 237 (1878). — 6) FREUND, Ber. chem. Ges., Bd. XXII, p. 459 (1889). — 7) SCHWALBE, Münch. med. Wochenschr., 1902, No. 39.

Diese feinen, mit den Milchschaftschläuchen kommunizierenden Haare entleeren bei Berührung ihren Inhalt. PFAFF¹⁾ hält den Giftstoff des Rhusmilchsafte für eine phenolartige Substanz (Toxicodendrol); die Toxicodendronsäure von MAISCH ließ sich nicht als toxisches Prinzip bestätigen. Die Plumierasäure, als Kalksalz im Milchsafte der *Plumiera acutifolia* vorkommend [OUDEMANS²⁾] scheint eine substituierte Dioxyzimtsäure zu sein: $C_{10}H_{10}O_5$ oder $C_6H_5 \cdot (OH)_2 \cdot CH_2OH \cdot CH : CH \cdot COOH$.

Von größerem biochemischen Interesse ist das Vorkommen alkyklischer Verbindungen in manchen Milchsäften. Im Gabunkautschuk hatte GIRARD³⁾ eine kristallisierbare Substanz $C_8H_{16}O_6$, Dambonit, gefunden, welche, mit JH behandelt, Dambose $C_6H_{12}O_6$ und JCH_3 liefert. MAQUENNE⁴⁾ erkannte nun, daß diese Dambose mit Inosit identisch ist. Dambonit ist also ein Methylinosit. Der Matezit $C_{10}H_{20}O_9$, welchen GIRARD aus Madagaskarkautschuk gewann, ist nach MAQUENNE ein d-Inosit-Methyläther. Auch der Bornesit GIRARDS aus Borneokautschuk ist wohl ein Methylinosit. Gerbstoffe sind in manchen den Milchsäften zugerechneten Produkten sehr reichlich vorhanden (Araceae, Musaceae), während sie in zahlreichen anderen Fällen vermißt werden. Nach MOLISCH finden sich in den Milchsäften einzelner Euphorbiaarten reichlich Gerbstoffe (Eu. Lathyris), während sie bei anderen Arten ganz fehlen. MOLISCH fand auch, daß auf Kalilaugezusatz in manchen Milchsäften rote bis blauviolette Färbungen auftreten (Musa, Scorzonera, Alocasia), aber nicht in dem gerbstoffreichen Milchsafte der Euphorb. Lathyris. Die Eisenreaktion dieser Milchsäfte hat einen schmutziggrünen oder schwärzlichblauen Ton. Doch können alle diese Reduktionen auch von Glykosiden mit aromatischem Paarling herrühren.

Glykoside treten nicht selten im Inhalte von Milchröhren auf und dürften öfters ähnlich wie die Alkaloide in manchen Fällen im Milchsafte lokalisiert gebildet vorkommen. Bemerkenswert ist das von MOLISCH festgestellte Vorkommen von Indikan (Indoxylglykosid) im Milchsafte von *Echites religiosa*. Toxische Glykoside dürften, speziell bei Moraceae, Apocynaceae und Asclepiadeen oft im Milchsafte lokalisiert vorkommen. So ist es nachgewiesen für *Antiaris toxicaria*, woselbst das von PELLETIER und CAVENTOU⁵⁾ entdeckte toxische Antiarin vorkommt, dessen Glykosidnatur DE VRIJ und LUDWIG⁶⁾ erkannten. Antiarin ist $C_{27}H_{42}O_{10} + 4 H_2O$, F 225, eine in Wasser und Alkohol lösliche Substanz, welche mit Fehaltiger H_2SO_4 eine goldgelbe bis gelbrote Reaktion gibt. Bei der Hydrolyse liefert es nach KILIANI⁷⁾ Antiarigenin $C_{21}H_{30}O_5$ und eine Methylpentose: Antiarose. Die meisten Milchsaftebestandteile der Apocynaceae und Asclepiadeen sind noch wenig gekannt. Das Cynanchol, welches BUTLEROW⁸⁾ vom Milchsafte des *Cynanchum acutum* L. angegeben hatte, ist z. B. nach HESSE⁹⁾ keine einheitliche Substanz; dasselbe gilt augenscheinlich von dem „Asclepiol“ des Milchsafte von *Asclepias Cornuti* u. a.

Phytosterinartige Stoffe sind nicht selten in Milchsäften festgestellt. So ist von HESSE aus dem Milchsafte des *Cynanchum acutum* ein bei

1) Zit. bei SCHWALBE, l. c. Ältere Lit. über Rhus schon ACHARD, Crelles Ann., 1787, Bd. I, p. 387, 494. — 2) A. C. OUDEMANS jun., Lieb. Ann., Bd. CCLXXXI, p. 154 (1876). — 3) A. GIRARD, Compt. rend., Tome LXXVII, p. 995 (1873); Bull. soc. chim., Tome XXI, p. 220 (1869). — 4) MAQUENNE, Compt. rend., Tome CIV, p. 1853. — 5) PELLETIER u. CAVENTOU, Ann. chim. phys. (2), Tome XXVI, p. 57; MULDER, Journ. prakt. Chem., Bd. XV, p. 422. — 6) DE VRIJ u. E. LUDWIG, Journ. prakt. Chem., Bd. CIII, p. 253. — 7) H. KILIANI, Arch. Pharm., Bd. CCXXXIV, p. 438 (1896). — 8) A. BUTLEROW, Lieb. Ann., Bd. CLXXX, p. 349 (1875). — 9) O. HESSE, ibid., Bd. CXCH, p. 182 (1878).

145° schmelzendes Cynanchocerin angegeben worden, aus dem Lactuca-milchsäfte (*L. virosa*) gewannen WALZ und LUDWIG¹⁾ das Lactucerin, welches 53 Proz. des käuflichen „Lactucarium“ bilden soll. HESSE²⁾ gelang es, diesen Stoff mit Hilfe Veresterung mit Essigsäure in die isomeren Substanzen, α - und β -Lactuceryl $C_{15}H_{30}O$ zu zerlegen, doch hat KASSNER³⁾ angenommen, daß der im Lactucamilchsäfte vorliegende Stoff eine einheitliche Substanz $C_{26}H_{44}O_2$ sei, welcher erst durch die Einwirkung der Kalilauge die von HESSE erhaltenen Produkte liefert. Man gewinnt das Lactucerin durch Extraktion des trockenen Milchsäfterückstandes mit Petroläther. Das Lactucon, welches schon WIGMANN und LENOIR⁴⁾ aus dem Lattichmilchsäfte darstellten, und welches in neuerer Zeit von FRANCHIMONT⁵⁾, POMERANZ und SPERLING⁶⁾ untersucht wurde, bildet wasserunlösliche Kristalle der Zusammensetzung $C_{23}H_{36}O_2$ und ist als Essigsäureester des Lactucol $C_{21}H_{34}O$ aufzufassen.

Schließlich sind Bitterstoffe unbekannter Konstitution häufig anzutreffende Bestandteile des Milchsafte. Bei *Lactuca* wurde ein Lactucopikrin und Lactucin angegeben [KROMAYER, WALZ⁷⁾]. Das Lactucin, ein bei *L. virosa*, *sativa*, *altissima* beobachteter Stoff (0,3 Proz. der Milchsäfterockensubstanz), kristallisiert; seine alkalische Lösung färbt sich an der Luft rot; die Zusammensetzung soll $C_{22}H_{18}O_7$ oder $C_{22}H_{14}O_8$ sein. FLOWERS⁸⁾, welcher die Zusammensetzung des Milchsafte von *Lactuca canadensis* in verschiedenen Entwicklungsstadien der Pflanze studierte, fand, daß sich die Bitterstoffe erst in voller Entwicklung der Pflanze Ende Juli ausbilden. Kristallinische Bitterstoffpräparate aus dem Milchsäfte von *Taraxacum officinale* gewannen KROMAYER und POLEX⁹⁾ (Taraxacerin, Taraxacin).

Eine wenig aufgeklärte Substanz ist das Euphorbon, welches im käuflichen „Euphorbium“ aus *Euph. resinifera* Berg und *canariensis* zu 22 Proz. vorkommt, und in den Untersuchungen von HENKE¹⁰⁾ in mehr als 20 anderen Euphorbien nachgewiesen werden konnte; andererseits ist es aber von anderen Euphorbiaceen oder aus anderen Pflanzenfamilien nicht bekannt. FLÜCKIGER¹¹⁾ entdeckte die Substanz 1868; man gewinnt sie durch Extraktion des käuflichen Euphorbiums mit Petroläther. Die Substanz kristallisiert, doch ist sie, wie OTTOWS¹²⁾ letzte Untersuchung des Euphorbons ergab, leicht veränderlich; der Schmelzpunkt liegt bei 71°. Die Zusammensetzung der Substanz ist nach ORLOW $C_{27}H_{44}O$, auch gibt sie Färbungen mit einer Reihe von Cholesterinreagentien, so daß wohl Beziehungen zur Phytosteringruppe angenommen werden können. Euphorbonlösungen sind rechtsdrehend. Aus dem Milchsäfte der *Euph. Candelabro* isolierte REBUFFAT¹³⁾ ein Candeeuphorbon $C_{79}H_{120}O_3$, doch ist es nicht unwahrscheinlich, daß auch hier das nämliche Euphorbon zugrunde liegt. Über das giftige Prinzip des

1) WALZ, Arch. Pharm., Bd. XXXII, p. 85 (1839); LUDWIG, *ibid.*, Bd. LI, p. 131 (1847). — 2) O. HESSE, Lieb. Ann., Bd. CCXXXIV, p. 243 (1886); Bd. CCXLIV, p. 268 (1888). — 3) G. KASSNER, *ibid.*, Bd. CCXXXVIII, p. 220 (1887). — 4) G. A. LENOIR, Lieb. Ann., Bd. LX, p. 83 (1846). — 5) N. FRANCHIMONT, Ber. chem. Ges., Bd. XII, p. 10 (1879). — 6) C. POMERANZ u. F. SPERLING, Monatshefte Chem., Bd. XXV, p. 785 (1904). — 7) KROMAYER, Arch. Pharm., Bd. CV, p. 3; WALZ, Lieb. Ann., Bd. XXXII, p. 85. — 8) H. FLOWERS, Amer. Journ. Pharm. (4), Vol. LI, p. 343 (1879). — 9) KROMAYER, Arch. Pharm., Bd. CV, p. 6; POLEX, *ibid.*, Bd. XIX, p. 50. — 10) G. HENKE, Arch. Pharm., Bd. CCXXIV, p. 729 (1886). — 11) FLÜCKIGER, Jahresber. Chem., 1868, p. 136; Lieb. Ann., Bd. CXCII, p. 195 (1878). — 12) W. M. OTTOW, Arch. Pharm., Bd. CCXLI, p. 223 (1903). — 13) O. REBUFFAT, Chem. Centr., 1902, Bd. II, p. 1330.

Milchsaftes von *Hura crepitans*, welches BOUSSINGAULT und RIVERO¹⁾ als „Hurin“ beschrieben, ist nichts Näheres bekannt. SURIE²⁾ nimmt an, daß ein der Crotonölsäure analoger Stoff vorhanden ist.

Der charakteristische Stoff für die Milchsaftes der Sapotaceen ist die Guttapercha, welche 1846 durch SOUBEIRAN³⁾ zuerst beschrieben wurde. Sie wird meist von Palaquium- und Payenaarten für den Handel gewonnen, bei *Bassia latifolia* wiesen sie HECKEL und SCHLAGDENHAUFFEN⁴⁾ nach; identisch damit ist die „Balata“ von amerikanischen *Mimusops*-arten, das „Chicle“ oder Kaugummi von *Achras Sapota*⁵⁾. Sehr zweifelhaft erscheint mir die Angabe über Vorkommen von Guttapercha im Milchsaftes von *Calotropis gigantea* und *procera* [WARDEN und WADDEL⁶⁾]. Die im Milchsaftes in feinsten Emulsion vorhandene Guttapercha stellt nach ihrer Koagulation eine weiße klebrige Masse dar, die an der Luft bald rötlich und spröde wird; sie erweicht bei 60°, ist leicht löslich in Chloroform oder Schwefelkohlenstoff. Schon 1859 fand PAYEN⁷⁾, daß die Handelsguttapercha ein Gemenge verschiedener Stoffe darstellt; er unterschied das mit kochendem Alkohol extrahierbare, beim Erkalten der Lösung kristallinisch ausfallende Alban (15 Proz.), das beim Erkalten der Lösung nicht ausfallende Fluavil (5 Proz.) und das in kochendem Alkohol unlösliche Gutta (80 Proz. des Materials). Nach OESTERLE⁸⁾ ist Alban $C_{40}H_{64}O_2$, F 195°, nicht acetylierbar, gibt mit Zinkstaub Kohlenwasserstoffe; Fluavil ist gelb, amorph: $(C_{10}H_{16}O)_n$, F 82–85°; Gutta ist weiß, amorph, F 53°, leicht oxydabel, von sehr großem Molekulargewicht $(C_{10}H_{16}O)_n$. Außerdem fand OESTERLE das unbeständige Guttan. Die neuesten Untersuchungen von RAMSAY, CHICK, und COLLINGRIDGE⁹⁾ geben jedoch für reine Guttapercha wesentlich andere Resultate an. Diese Forscher reinigten Guttapercha durch Lösen in Toluol und Fällen mit Aceton; zuletzt lösten sie die Substanz in Chloroform und fällten sie durch Eingießen der Lösung in Alkohol. Die Zusammensetzung dieses Präparates war $C_{34}H_{54}$; es war in frisch gefälltem Zustande äußerst oxydabel; sein Molekulargewicht war mit Hilfe der kryoskopischen Methode nicht bestimmbar. Bei trockener Destillation entstanden Isopren, Kohlenwasserstoffe von Kp. 170° und 300°. Eine Verbindung $C_{10}H_{16}O$ fanden RAMSAY und seine Mitarbeiter in Guttapercha nicht. Auch bezüglich der in kochendem Alkohol löslichen Bestandteile von alter Guttapercha ergaben sich andere Resultate. Es ließ sich aus dieser Fraktion eine kristallinische Verbindung $C_{17}H_{26}O$ und eine amorphe $C_{17}H_{23}O$ isolieren. Auch TSCHIRCH¹⁰⁾ berichtet über Herstellung eines „Kristallalban“ und „Sphärit-alban“ aus alter Guttapercha; frische Handelsguttapercha lieferte neben „Sphärit-alban“ ein „Isosphärit-alban“ $C_{30}H_{44}O_2$ und „Albanan“; kein „Kristallalban“. Nach

1) BOUSSINGAULT u. RIVERO, Ann. chim. phys. (2), Tome XXVIII, p. 430 (1825). — 2) J. SURIE, Nederl. Tijdschr. Pharm., Bd. XII, p. 107 (1900). — 3) E. SOUBEIRAN, Journ. prakt. Chem., Bd. XXXIX, p. 373 (1846); M. FARADAY, Pogg. Ann., Bd. LXXIV, p. 154 (1849); ARPPE, Berzelius' Jahresber., Bd. XXX, p. 424 (1851). — 4) E. HECKEL u. F. SCHLAGDENHAUFFEN, Compt. rend., Tome CI, p. 1069 (1886); Tome CVI, p. 1625 (1888); Tome CVII, p. 949 (1888); Journ. pharm. chim. (5), Tome XIX, p. 227 (1889); F. FRANK u. ED. MARCKWALD, Chem. Centr., 1905, Bd. I, p. 186. — 5) Vgl. PROCHASKA u. ENDEMANN, Arch. Pharm., Bd. CCXV, p. 264 (1879). — 6) WARDEN u. WADDEL, Ber. chem. Ges., Bd. XVIII, Ref. p. 566 (1885). — 7) PAYEN, Journ. prakt. Chem., Bd. LVII, p. 152 (1859); Compt. rend., Tome XXXV, p. 100. — 8) O. OESTERLE, Arch. Pharm., Bd. CCXXX, p. 641 (1893). — 9) W. RAMSAY, H. CHICK, FR. COLLINGRIDGE, Chem. Centr., 1903, Bd. I, p. 83. — 10) TSCHIRCH, Arch. Pharm., Bd. CCXLI, p. 481 (1903); C. O. WEBER, Chem. Centr., 1904, Bd. I, p. 517.

TSCHIRCH sind diese Albaumstoffe Oxypolyterpene. ROMBURGH¹⁾ hat es aber wahrscheinlich gemacht, daß TSCHIRCH'S Kristallalban zu den in Guttapercha vorkommenden Estern von Zimtsäure mit hochzusammengesetzten cholesterinähnlichen Alkoholen gehört.

Kautschuk ist eine in Milchsäften verbreitet vorkommende Substanz. Man kennt ihn aus Milchsäften von Moraceen, Euphorbiaceen, Apocynaceen, Asclepiadaceen, Campanulaceen, Compositen in zahlreichen Fällen. Nach SCHÄER²⁾ sollen aber auch die Blätter von *Catha edulis* erhebliche Mengen Kautschuk liefern, und bei der gleichfalls zu den Celastraceen gehörenden Gattung *Wimmeria* hat RADLKOFER³⁾ zuerst das Vorkommen kautschukführender Idioblasten im Phloëm von Zweigen und Blattleitbündeln angegeben. Nach METZ⁴⁾ sind solche „Kautschukschläuche“ auch noch bei anderen Celastraceen nachweisbar. Ganz ähnliche kautschukenthaltende Idioblasten finden sich nach SOLEREDER und FRITSCH⁵⁾ endlich bei zahlreichen Hippocrateaceen. Dies sind bisher die einzigen Fälle, in denen Kautschuk in Sekretzellen, nicht in echten Milchröhren enthalten, beobachtet wurde. Im Milchsaft der Convolvulaceen ist nach eigenen Erfahrungen ebenfalls Kautschuk nachzuweisen. Die Koagulation des Milchsaftes, durch welche der Kautschuk niedergelassen wird, führt man in der Kautschukgewinnung sehr verschieden aus. Nach WEBER⁶⁾ wirken alle Eiweißfällungsmittel koagulierend. JONG und TROMP DE HAAS⁷⁾ fanden aber, daß der natürliche Milchsaft beim Kochen nicht koaguliert, wohl aber gerinnt, wenn er vorher mit Wasser gereinigt wurde. Was für Stoffe des Milchsaftes es sind, welche das Verkleben der kleinen Kautschukkügelchen bei der Koagulation herbeiführen, ist noch unbekannt. Vielleicht handelt es sich um Harze an der Oberfläche der Kautschukkügelchen. Wenn man nach GIRARD⁸⁾ den frischen Milchsaft mit dem gleichen Volumen 95-proz. Alkohols versetzt, so erhält man für den Kautschukgehalt des Milchsaftes folgende Zahlen: *Hancornia* 31,6 Proz., *Landolphia* 33,4 Proz., *Hevea* 42,6 Proz., *Castilloa* 32,9 Proz., *Ficus macrophylla* 37,5 Proz., *elastica* 17,3 Proz., *laevigata* 28,0 Proz., *Kickxia* 27 Proz. Aus *Sonchus oleraceus* gewann KASSNER⁹⁾ 0,16—0,25 Proz. des Pflanzenmaterials an Kautschuk. Derselben Verfasser¹⁰⁾ lieferte *Asclepias Cornuti* im Mai 0,15 Proz., im August 1,13 Proz., im September 1,61 Proz. Kautschuk; im Petrolätherextrakte der Pflanze befanden sich 20—25 Proz. Kautschuk. Die Rinde von *Parmeria vulneraria* Radlk. lieferte ZIPPERER¹¹⁾ 8,5 Proz. Kautschuk.

Chemisch wurde der Kautschuk schon 1791 von FOURCROY¹²⁾ und 1801 durch ROXBURGH¹³⁾ untersucht. PAYEN¹⁴⁾ und FARADAY erkannten bereits seine wesentliche Konstitution als Kohlenwasserstoff. Durch

1) P. VAN ROMBURGH, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVII, p. 3440 (1904). — 2) SCHÄER, Chemik.-Ztg., Bd. XXIII, No. 79 (1899); Just bot. Jahresber., 1899, Bd. II, p. 57. — 3) Vgl. SOLEREDER, System. Anatom. d. Dicotyledonen, p. 241 (1899). — 4) A. METZ, Beihfte bot. Centr., Bd. XV, p. 325 (1903). — 5) F. E. FRITSCH, ibid., Bd. XI, p. 283 (1902); Bot. Centr., 1903, Bd. XCIII, p. 497. — 6) WEBER, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVI, p. 3108 (1903). — 7) A. W. K. DE JONG u. W. R. TROMP DE HAAS, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVII, p. 3301 (1904). — 8) Vgl. L. LINDET, Bull. soc. chim. (3), Tome XIX, p. 812 (1898). — 9) G. KASSNER, Arch. Pharm., Bd. CCXXIII, p. 481 (1885). — 10) Derselbe, Landw. Versuchstat., Bd. XXXIII, p. 241 (1885); Arch. Pharm., Bd. CCXXIV, p. 97. — 11) ZIPPERER, Arch. Pharm., Bd. CCXXIII, p. 817 (1885). — 12) FOURCROY, Ann. de chim., Tome XI, p. 225 (1791). — 13) W. ROXBURGH, Crelle's Ann., 1801, Bd. II, p. 220. — 14) PAYEN, Compt. rend., Tome XXXIV, p. 2; THOMSON, Schweigg. Journ., Bd. XXXV, p. 491 (1822); J. DALTON, Journ. prakt. Chem., Bd. X, p. 121 (1837); HIMLY, Berzelius' Jahresber., Bd. XVI, p. 338 (1837).

trockene Destillation gewann sodann BOUCHARDAT¹⁾ aus dem Kautschuk Kohlenwasserstoffe verschiedenen Siedepunktes; unterschieden wurden Isopren C_5H_8 , Kautschin $C_{10}H_{16}$, Kp. $176 - 80^\circ$, Heveen $C_{15}H_{24}$, Kp. 250 bis 255° , und höhere Kohlenwasserstoffe der Zusammensetzung $(C_5H_8)_x$. BOUCHARDAT erkannte auch bereits die Beziehung des Kautschuks zu den Terpenen. 1885 zeigte WALLACH die Identität des Kautschin mit Rechtslimonen. Das von EULER²⁾ auch synthetisch dargestellte Isopren ist β -Methyldivinyl:



Die neueren Arbeiten von HARRIES³⁾ über die Einwirkung von salpetriger Säure auf Kautschuk haben ergeben, daß man stets das Nitrit der Formel $(C_{10}H_{15}N_3O_7)_2$ gewinnt. WEBER⁴⁾ berichtete über analoge Versuche, welche zur Gewinnung eines fast völlig reinen Polyprennitrosit $(C_{10}H_{16}N_2O_3)_n$ führten. WEBER⁵⁾ ist es ferner gelungen, vom Kautschuk ein Tetrabromid $(C_{10}H_{16}Br_4)_x$ herzustellen, woraus zu schließen ist, daß auf ein $C_{10}H_{16}$ im Kautschuk mindestens zwei Doppelbindungen kommen. HARRIES hat im Anschlusse daran die Ansicht ausgesprochen, daß der Kautschuk als Polymerisationsprodukt von Myrcen, einem aliphatischen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ (vgl. p. 652) aufzufassen sei. WEBER⁶⁾ hingegen hält es auf Grund seiner Erfahrungen zwar ebenfalls für wahrscheinlich, daß dem Kautschuk ein olefinisches Terpen mit offener Kohlenstoffkette zugrunde liegt, zweifelt aber daran, ob es sich um Dimyrcen hierbei handelt. WEBER ist zur Vermutung geneigt, daß im frischen Milchsafte der Kautschuk als solcher noch nicht vorhanden sei, sondern der feste Kautschuk erst bei den verschiedenen Koagulationsverfahren (Säureeinwirkung etc. durch Polymerisation eines flüssigen Kohlenwasserstoffes) entstehe. Nach DE JONG und TROMP DE HAAS⁷⁾ scheint aber doch der Kautschuk als solcher in dem Milchsafte vorzukommen. GLADSTONE und HIBBERT⁸⁾ geben dem Kautschuk das Molekulargewicht 6504. Wie lange bereits bekannt, ist ein kleiner Teil des Rohkautschuks in CS_2 und Chloroform unlöslich; dieser Teil, welcher nach WEBER 6,5 Proz. des Kautschuks beträgt, hat die Zusammensetzung $C_{30}H_{64}O_{10}$. Die Elementaranalysen des löslichen Teils ergeben sehr genau die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}$.

1) A. BOUCHARDAT, Journ. prakt. Chem., Bd. XIII, p. 114 (1838); Bull. soc. chim., Tome XXIV, p. 108 (1875); Ber. chem. Ges., Bd. XII, p. 2261 (1879). — 2) W. EULER, Ber. chem. Ges., Bd. XXX, p. 1989 (1897); Journ. prakt. Chem., Bd. LVII, p. 131 (1898); Chem. Centr., 1898, Bd. I, p. 247. Auch W. MORTIEWSKI, Chem. Centr., 1899, Bd. I, p. 589; 1900, Bd. II, p. 331. — 3) C. HARRIES, Ber. chem. Ges., Bd. XXXIV, p. 2991 (1901); Bd. XXXV, p. 3256, 4429 (1902); Bd. XXXVI, p. 1937 (1903). — 4) C. O. WEBER, *ibid.*, Bd. XXXV, p. 1947 (1902); DITTMAR, *ibid.*, Bd. XXXV, p. 1401. — 5) WEBER, *ibid.*, Bd. XXXIII, p. 779 (1900). — 6) WEBER, *ibid.*, Bd. XXXVI, p. 3108 (1903). — 7) A. W. K. DE JONG u. W. R. TROMP DE HAAS, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVII, p. 3298 (1904); HARRIES, *ib.*, p. 3842, WEBER, Chem. Centr., 1905, Bd. I, p. 185; W. ESCH u. A. CHWOLLES, *ibid.*, p. 186. — 8) GLADSTONE u. HIBBERT, Phil. Mag., Bd. XXVIII, p. 38. Zur Kautschukchemie ferner: R. DITMAR, Monatsh. Chem., Bd. XXV, p. 464 (1904); Ber. chem. Ges., Bd. XXXVII, p. 2430; P. ALEXANDER, Chem. Centr., 1904, Bd. II, p. 705; ED. MARCKWALD u. F. FRANK, *Herkommen und Chemie des Kautschuk*, 1904; C. HARRIES, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVII, p. 2708 (1904); DE JONG, *ib.*, p. 4398; HARRIES, *ib.*, Bd. XXXVIII, p. 87; ALEXANDER, *ib.*, p. 181; HARRIES, p. 1195 (1905); G. FENDLER, Chem. Centr., 1904, Bd. II, p. 1670.

Über die Entstehung des Kautschuks in der Pflanze lassen sich derzeit noch keine Anhaltspunkte gewinnen. Ob der in den Kautschukmilchsäften vorhandene, von GIRARD entdeckte Dambonit, welcher nach WEBER als Glykosid im Milchsafte vorkommt, und den MAQUENNE bereits als Dimethyl-i-Inosit erkannte, irgendwie mit der Genese des Kautschukterpens zusammenhängt, wäre vielleicht noch zu prüfen. Ein zweites Glykosid des Kautschukmilchsaftes dürfte nach WEBER ein Glykosid eines dem Äskuletin nahe verwandten Cumaronderivates sein. Darauf ist wahrscheinlich auch die grünschwarze Eisenreaktion des Milchsaftes zurückzuführen.

§ 9.

Idioblastäre Sekrete bei Pilzen.

Die bestbekannten Sekretbehälter bei Pilzen sind die Milchröhren bei einer Reihe von Agaricineen (*Lactarius*, *Russula* u. a.), welche schon von HOFFMANN¹⁾ 1853 beschrieben worden sind, und über die neuere Angaben von BARY und von WEISS²⁾ vorliegen. Es handelt sich um Gebilde, welche den gegliederten Milchröhren der Papaveraceen und Cichoriaceen ähnlich sind, und wie diese durch Querwandresorption zu kontinuierlichen Röhren werden. Die Zusammensetzung des Milchsaftes von *Lactarius* ist bisher noch nicht chemisch untersucht worden, und von den durch CHODAT und CHUIT³⁾ aus *Lactarius piperatus* isolierten Stoffen, der Lactariussäure $C_{15}H_{30}O_2$ und dem harzartigen „Piperon“, welchem der Pilz seinen pfefferartigen Geschmack verdankt, ist es nicht bekannt, ob diese Substanzen im Milchsaft lokalisiert gebildet werden.

Nach BAMBEKE⁴⁾ gehören „Saftgefäße“ und „Gefäßhyphen“ zu den Gewebsbestandteilen des Fruchtkörpers fast aller Agaricineen. Ihr Inhalt soll aus Farbstoff, Harz, Fett, Eiweiß, Glykogen, Dextrin bestehen. Bei *Lentinus cochleatus* Pers. führen sie ein ätherisches Öl, welchem der Pilz den charakteristischen Anisgeruch verdankt. Diese sekretführenden Elemente sollen besonders in den peripheren Geweben des Fruchtkörpers reicher entwickelt sein.

Der lackartig glänzende Überzug der Hüte von *Polyporus australis* Fr. und *laccatus* Kalchbr. wird nach WETTSTEIN⁵⁾ durch eigentümliche Hyphen, welche nach Art der Hautdrüsen von Phanerogamen das Harz nach außen hin abscheiden, produziert. Über die Harzbildung an den Hyphen von *Polyporus officinalis* sind die Angaben von HARZ und TSCHIRCH⁶⁾ zu vergleichen.

Zu den sekretführenden Idioblasten sind vielleicht auch die „fettabscheidenden“ Hyphen von Flechten, besonders Kalkflechten, zu zählen, über deren Inhalt aber genauere chemische Feststellungen fehlen.

1) HOFFMANN, Bot. Ztg., 1853, p. 857; 1859, p. 212. — 2) BARY, Pilze, p. 323 (1884); G. A. WEISS, Sitz.-Ber. Wien. Akad., Bd. XCI (1), p. 166 (1885). — 3) R. CHODAT u. Ph. CHUIT, Archiv. scienc. phys. Genève (3), Tome XXI, p. 285 (1889). — 4) K. VAN BAMBEKE, Just bot. Jahresber., 1892, Bd. I, p. 188; Bull. Acad. roy. Belg. (3), Tome XXIII, p. 472 (1892). Auch G. ISTVANEFFY, Beihefte bot. Centr., 1895, p. 483; Revue mycolog., 1896, p. 1; Just bot. Jahresber., 1896, Bd. I, p. 252. — 5) R. v. WETTSTEIN, Zoolog. bot. Ges. Wien, Bd. XXXV (1885). — 6) HARZ, Bull. kais. Ges. Naturforsch., Moskau 1868; TSCHIRCH, Die Harze (1900), p. 348.

Die Mineralstoffe im pflanzlichen Stoffwechsel.

Fünfundfünfzigstes Kapitel: Der Stoffwechsel von Bakterien und Pilzen in Hinblick auf mineralische Bestandteile.

§ 1.

Die Aschenstoffe der Bakterien.

Über die Mengenverhältnisse der Gesamtasche und der einzelnen Aschenbestandteile liegen für zahlreiche Bakterienformen und verschiedene Kulturbedingungen experimentelle Erfahrungen vor.

Schon NENCKI¹⁾ stellte an Gemischen aus Fäulnisbakterien den Gesamtaschengehalt fest; seine Zahlen betrugen hierfür 3,04 bis 4,72 Proz. der Bakterientrockensubstanz. NÄGELI²⁾ fand für Essigmutter 3,37 Proz. Asche, für eine in weinsaurem Ammon gezogene „Mikrokokkenvegetation“ 6,94 Proz. Asche. BOVET³⁾ gab für *Bacillus erythematicus nodosi* 7,5 Proz. Aschengehalt an. KAPPES⁴⁾ analysierte eine Reihe von Massenkulturen verschiedener Bakterien; dieselben waren auf einem Nährsubstrate erwachsen, welches aus 1,5 Proz. Agar, 1,0 Proz. Fleischextrakt, 1,5 Proz. Pepton, 0,5 Proz. NaCl und 95,5 Proz. Wasser bestand, und wurden vom Substrate mit dem Spatel vorsichtig abgetragen. In die Untersuchungen wurde auch der nicht zu den Bakterien gehörende Soorpilz (*Oidium albicans*) einbezogen. 100 Teile Trockensubstanz der Mikroben enthielten bei:

	Gesamt- asche	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	P ₂ O ₅	Cl	NaCl	SiO ₂
Bacill. prodigiosus	13,47	1,55	3,93	0,56	1,05	5,12	0,66	1,08	0,07
Xerosebacillus	9,52	1,06	2,34	0,28	0,58	3,28	0,06	0,10	0,05
Soorpilz	10,83	0,946	1,95	1,47	0,74	5,73	0,03	0,05	0,21

In vier Wochen alten Gelatinestrichkulturen von FRIEDLÄNDERSchen Pneumoniebacillen fand BRIEGER⁵⁾ 30,13 Proz. der fettfreien Trockensubstanz aus Asche bestehend; auch hier waren die Bakterienmassen mit dem Spatel rein eingesammelt worden. Der Wassergehalt der frischen Bakterien betrug 84,2 Proz. Hingegen bestimmten DRZIERZGOWSKI und REKOWSKI⁶⁾ für Diphtheriebacillen in reinem Pepton erzeugten den Aschengehalt zu 4,57 Proz. Rotzbacillenkulturen, welche KRESLING⁷⁾ untersuchte, enthielten 6,67 Proz. der Trockensubstanz an Asche; darin war „viel“ P₂O₅, K, Na, SO₄, Spuren von Fe und Cl. HAMMERSCHLAG⁸⁾ erhielt aus Tuberkelbacillen (Glyzerin-Pepton-Agarkultur) 8 Proz. der Trockensubstanz an Asche. In einem Wasserbacillus konstatierte NISHIMURA⁹⁾ 15,63 Proz. Trockensubstanz und davon 11,15 an Asche. In einer Reihe von Arbeiten war weiter CRAMER¹⁰⁾ bemüht, den Aschengehalt von Bakterienkulturen unter verschiedenen Lebensbedingungen sicherzustellen. Ein Wasserbakterium wurde in Kulturen

1) NENCKI, Beitr. z. Biolog. d. Spaltpilze (1880). — 2) NÄGELI, Theorie d. Gärung (1879), p. 111. — 3) BOVET, Monatshefte Chem., Bd. IX, p. 1152 (1888). — 4) H. C. KAPPES, Dissert. Leipzig, 1890; Kochs Jahresber. Gärungsorg., Bd. I, p. 28 (1890). — 5) BRIEGER, zit. bei FLÜGGE, Die Mikroorganismen, 3. Aufl., Bd. I, p. 98 (1896). — 6) DRZIERZGOWSKI u. REKOWSKI, Archiv. sc. biol., 1892, p. 167. — 7) K. KRESLING, ibid., Tome I, p. 711 (1892). — 8) HAMMERSCHLAG, Centr. med. Wiss., 1891, No. 1. — 9) T. NISHIMURA, Arch. Hyg., Bd. XVIII, p. 318 (1893). — 10) E. CRAMER, ibid., Bd. XIII, p. 76; Bd. XVI, p. 151 (1892); Bd. XXII, p. 167 (1895); Bd. XXVI, p. 377 (1897); Bd. XXVIII, p. 1.

untersucht, welche bei 33°, und anderen Kulturen, welche bei Zimmertemperatur erwachsen waren. Als Durchschnittswert von 4 Versuchen ergab sich für 33° 9,31 Proz. Aschengehalt, für Zimmertemperatur 12,52 Proz. Aschengehalt. Man sollte danach annehmen, daß der Aschengehalt nicht allein durch das Stadium des Entwicklungsganges hier beeinflußt worden ist, da ja bei höherer Temperatur das Wachstum der Kulturen sich viel rascher abwickelt. Wie zu erwarten, steigt der Aschengehalt der Kulturen mit dem Alter: 4-tägige Kulturen ergaben im Mittel 11,38 Proz. der Trockensubstanz an Asche, 13—16-tägige Kulturen aber 13,77 Proz. Der Einfluß des Substrates wurde verschiedenfach geprüft. Der erwähnte Wasserbacillus ergab auf alten Kartoffeln erzogen 12,8 Proz. der Trockensubstanz an Asche, während er auf neuen, wasserreicheren Kartoffeln gewachsen nur 9,85 Proz. ergab: dabei war außerdem die Gesamttrockensubstanzproduktion 19,39 Proz. gegen 21,49 Proz. im ersteren Falle. Ferner betrug der Aschengehalt bei

Kultur auf Nähragar	PFEIFFERS Kapselbacillus Proz.	Wasser- bacillus Proz.	Pneumonic- bacillus Proz.	Rhinokle- rombacillus Proz.
mit 1 Proz. Pepton	12,56	11,42	13,94	13,45
„ 5 „ „	9,10	7,79	10,36	9,33
„ 5 „ Traubenzucker	9,13	9,20	7,88	9,44

Aschenreichere Substrate waren unter Umständen imstande, den Aschengehalt der Bakterien bedeutend zu erhöhen; so ergaben Cholera vibrionen, in 1-proz. Sodabouillon kultiviert, 31 Proz. der Trockensubstanz an Asche (Wassergehalt 88,3 Proz.), während in der aschenärmeren, eiweißfreien USCHINSKYschen Nährlösung nur 11,32 Proz. der Trockensubstanz auf Aschenstoffe kamen. Je nach dem Nährboden, enthielten die Cholera vibrionen 8,35 bis 28,44 Proz. Aschenstoffe in dem Trockenrückstande. Auch für einzelne Aschenbestandteile, im besonderen prüfte CRAMER SO_4 , PO_4 und Cl , ergab sich Anreicherung aus dem Substrate, so daß die Bakterien um so mehr an diesen Stoffen enthalten, je reicher das Substrat daran ist. Es kam so weit, daß die Bakterienasche zu 76—80 Proz. aus NaCl oder NaH_2PO_4 bestand. Auf solche Verhältnisse werden sich wohl auch die Angaben von FERMI¹⁾ über „mikrobische Asche, vorzugsweise aus einem einzigen Metalle bestehend“, zurückführen lassen. Gering, gegenüber den verschiedenen erwähnten Angaben, erscheint der Aschengehalt der erwähnten Tuberkelbacillen in den Untersuchungen von SCHWEINITZ und DORSET²⁾. In Bouillon erzeugte Tuberkelbacillen enthielten danach 1,77 Proz., in Nährsalz-Glycerin-Asparagin kultivierte 1,92 Proz. Asche, während Rotzbacillen, in Bouillon erwachsen, 5,18 Proz. Asche ergaben, Tuberkelbacillen in Rindsbouillon + 1 Proz. Pepton + 0,5 Proz. NaCl + 7 Proz. Glycerin kultiviert enthielten 2—4 Proz. der Trockensubstanz an Aschenstoffen. Davon waren Na_2O 13,62 Proz., K_2O 6,35 Proz., CaO 12,64 Proz., MgO 11,55 Proz., C und SiO_2 0,57 Proz., P_2O_5 55,23 Proz., in anderen Fällen war 60—70 Proz. der Asche Phosphorsäure.

Es darf nicht vergessen werden, daß alle diese Analysen, speziell jene, welche die Variationen des Aschengehaltes mit der Zusammensetzung

1) CL. FERMI, Centr. Bakt. (I), Bd. XXIX, p. 9 (1901). — 2) E. DE SCHWEINITZ u. M. DORSET, Journ. Amer. chem. soc., Vol. XVII, p. 605 (1895); Centr. Bakt. (I), Bd. XXIII, p. 993 (1898); Bot. Literaturblatt, 1903, p. 196.

des Substrates betreffen, schwer zu vermeidende Fehlerquellen besitzen, und Beimengungen von Substrataschenstoffen schon durch Diffusion in die Bakterien Schleimmassen zustandekommen müssen. Bisher ist es kaum gelungen, diese Fehler zu eliminieren, und der Verdacht ist nicht ungerechtfertigt, daß die wiederholten Angaben über Aschengehalt der Bakterienkulturen von 20—30 Proz. durch derartige Faktoren zu erklären sind. Vielleicht weicht der Aschengehalt der Bakterienzellen selbst auch in diesen Fällen nicht von den sonst konstatierten Grenzen ab.

LILIENFELD und MONTI¹⁾ wollen den Phosphor in den Bakterien selbst durch molybdänsalpetersaures Ammoniak und Reduktion mittelst Pyrogallol, worauf Braunfärbung eintritt, nachgewiesen haben. Doch zweifle ich, ob diese Probe für sich Beweiskraft genug besitzt. Andere Versuche, die Aschenstoffe von Bakterien im Speziellen nachzuweisen, sind nicht gemacht worden.

Im Anschlusse an die Aschenstoffe der Bakterien seien noch die Resultate, welche REINKE und RODEWALD²⁾ hinsichtlich der Aschenstoffe von Fuligoplasmodien gewannen, kurz erwähnt. In Prozenten der luftgetrockneten Substanz war ein Aschenstoffgehalt von 31,95 Proz. bestimmt worden; hiervon waren 27,70 Proz. CaCO_3 , 0,1 Proz. NaCl , 1,21 Proz. K_2HPO_4 , 0,07 Proz. Ferrophosphat, 1,44 Proz. phosphorsaure Ammoniakmagnesia, 0,91 Proz. Tricalciumphosphat und 0,52 Proz. organische Kalksalze. Andere Myxomyceten sind bisher nicht untersucht worden.

§ 2.

Die Aschenstoffe der Sproßpilze.

Schon im Jahre 1796 wies WESTRUMB³⁾ in der Asche der Bierhefe Kali, Kalk, Phosphorsäure und Kieselsäure nach, und aus der Mitte des 19. Jahrhunderts stammen die trefflichen Untersuchungen von BRACONNOT, MITSCHERLICH, BULL, ROSE, THOMSON⁴⁾ über die Zusammensetzung der Bier- und Weinhefe und die darin vorkommenden Aschenstoffe. Spätere Arbeiten auf diesem Gebiete rühren her von SCHLOSSBERGER, LIEBIG, PAYEN, NÄGELI, BÉCHAMP, BÜRKLIN, WAGNER, BELOHOUBEK⁵⁾ und anderen Autoren. Trotzdem ist die Abhängigkeit des Gehaltes der Saccharomyceten an Gesamtasche von den Kulturbedingungen und dem Lebenslaufe noch nicht hinlänglich aufgeklärt. Für Unterhefen und Oberhefen der Brauerei wird von einigen Seiten verschiedener, von anderen Untersuchern ziemlich derselbe Aschengehalt angegeben. Im ganzen bewegen sich die Zahlen zwischen 2 Proz. und 7 Proz. Gesamtaschenstoffen, einige Angaben gehen bis über 9 Proz. hinauf. Gut gereinigtes, von Nährflüssigkeit freies, lebenskräftiges

1) L. LILIENFELD u. A. MONTI, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XVII, p. 410 (1893). — 2) J. REINKE u. RODEWALD, Untersuch. bot. Laborat. Göttingen, 1881, Heft 2. — 3) WESTRUMB, Crells Ann., 1796, Bd. I, p. 1. — 4) H. BRACONNOT, Ann. chim. phys. (2), Tome XLVII, p. 59 (1831); MITSCHERLICH, Lieb. Ann., Bd. LVI, p. 356 (1845); Journ. prakt. Chem., Bd. XXXVI, p. 231 (1845); BULL, ROSE, Pogg. Ann., Bd. LXXVI, p. 401 (1849); R. D. THOMSON, Lieb. Ann., Bd. LXXXII, p. 372 (1852). — 5) LIEBIG, Journ. prakt. Chem., Bd. I, p. 44 (1870); A. BÉCHAMP, Compt. rend., Tome LXXIII, p. 340 (1871); M. BÜRKLIN, Centr. Agrik.-Chem., Bd. IV, p. 243 (1873); A. BELOHOUBEK, Just bot. Jahresber., 1875, p. 288; NÄGELI u. O. LOEW, Lieb. Ann., Bd. CXCIII, p. 322 (1878); LOTT, zit. bei DUCLAUX, Traité Microbiolog., Tome III, p. 137. Vgl. bes. auch LAFAR, Techn. Mykologie, p. 528 ff. (1901). Handbuch d. techn. Mykol., Bd. IV, p. 83 (1905).

Material dürfte eher niedere Werte ergeben. GUICHARD¹⁾ fand für die von ihm untersuchte Hefe 71—72 Proz. Wassergehalt, und von der Trockensubstanz 1,94—2,16 Proz. Aschenbestandteile.

Die Reinasche der Hefen besteht etwa zur Hälfte aus Phosphorsäure und $\frac{1}{3}$ ist Kali: Verhältnisse, welche der Zusammensetzung protoplasmareicher Organe allenthalben entsprechen. Ein Mittel aus drei von LINTNER angestellten Analysen ergibt: 50,6 Proz. P_2O_5 ; 1,34 Proz. SiO_2 ; 33,49 Proz. K_2O (dabei ein wenig Na_2O); 6,12 Proz. MgO ; 5,47 Proz. CaO ; 0,56 Proz. SO_3 ; 0,5 Proz. Fe_2O_3 . Auch die älteren Analysen weichen von diesen Werten nicht sehr ab. Eine größere Zahl derselben findet sich in den Zusammenstellungen von WOLFF²⁾. Über die Schwankungen des Gehaltes an einzelnen Aschenbestandteilen fehlen exakte Untersuchungen eigentlich noch ganz.

§ 3.

Die Aschenstoffe bei höheren Pilzen.

Die als biologische Untersuchungsobjekte vielbenützten *Aspergillus*- und *Penicillium*-arten beanspruchen hinsichtlich ihrer Aschenbestandteile besonderes Interesse, da sie zu jenen Formen gehören, welche man am leichtesten auf differenten Substraten kultivieren kann und bei denen man dadurch die Abhängigkeit der Zusammensetzung der Asche von den im Substrate vorhandenen Mineralbestandteilen sicherzustellen vermag. Insbesondere sind die in einem der nächsten Paragraphen darzulegenden Erscheinungen, welche nach Weglassung und Substituierung einzelner Substratbestandteile auftreten, viel studiert worden. Weniger bekannt sind die quantitativen Alterationen, welche die Pilzasche im Gesamtgewichte und in den Partialgewichten ihrer Bestandteile je nach der Beschaffenheit des Nährsubstrates erfährt. Im ganzen scheinen die Änderungen, sobald es sich nicht um gewichtige Störungen des normalen Gedeihens der Pilze handelt, nicht sehr bedeutend zu sein. Doch mögen immerhin Anpassungen innerhalb bestimmter, mit den Versuchsbedingungen variierender Grenzen vorkommen, die noch näher festzulegen sind. Wenig kritisch scheinen die Versuche von FERMI³⁾ zu sein, welche nur beweisen, daß auch eine Reihe sonst in der Pilzasche fehlender Metalle in bestimmtem Maße von den Pilzen aufgenommen werden. Bei *Penicillium glaucum* fand SIEBER⁴⁾ 4,89 Proz. der Trockensubstanz an Asche, wenn der Pilz auf Zuckergelatine kultiviert war, und 0,73 Proz. Asche, wenn Salmiak-Zuckerlösung als Nährsubstrat gedient hatte. MARSCHALL⁵⁾, der die Pilze auf Pepton-Fleischextrakt-Bouillon unter Zusatz von 1 Proz. Weinsäure und 2 Proz. Traubenzucker erzog, bestimmte den Aschengehalt bei *Aspergillus niger* zu 6,0 Proz., bei *Penicillium* zu 6,2 Proz., bei *Mucor stolonifer* zu 6,9 Proz. der Trockensubstanz. Die Sporen von *Penicillium* enthalten nach CRAMER⁶⁾ 1,9 Proz. Asche, die Sporen von *Aspergillus oryzae* nach Aso⁷⁾ 5,151 Proz. Asche. Hiervon waren 45,964 Proz. K_2O , 4,131 Proz. Na_2O , 1,038

1) P. GUICHARD, Bull. soc. chim. (3), Tome XI, p. 230 (1894). — 2) WOLFF, Aschenanalysen, Bd. I, p. 134; Bd. II, p. 109 (1880). — 3) S. Ann. 1, p. 713. 4) N. SIEBER, Journ. prakt. Chem., Bd. XXIII, p. 412 (1881). — 5) MARSCHALL, Arch. Hyg., Bd. XXVIII, p. 16 (1897). — 6) E. CRAMER, ibid., Bd. XX, p. 197 (1894). — 7) K. Aso, Bull. Coll. Agric. Tokyo, Vol. IV, p. 81 (1900).

Proz. CaO, 4,364 Proz. MgO, 4,916 Proz. Fe_2O_3 , 39,640 Proz. P_2O_5 , 2,0 Proz. SiO_2 und eine Spur Chlor. Für *Oidium albicans* fand KAPPES¹⁾ 10,83 Proz. Aschenstoffe, deren Bestandteile schon oben angegeben worden sind. Detaillierte Analysen der Asche der so häufig benutzten Schimmelpilze sind wohl noch wünschenswert, besonders in Hinblick auf die möglichen physiologischen Schwankungen.

Von den übrigen Pilzanalysen beziehen sich die meisten auf die großen Fruchtkörper der Hymenomyceten und andere massige Vegetationskörper von Pilzen.

Die gefundenen Zahlenwerte für Gesamtasche zeigen ziemlich große spezifische Differenzen. So führt v. LÖSECKE²⁾ als Prozentgehalte der Pilztrockensubstanz an Aschenstoffen an bei

<i>Fistulina hepatica</i>	6,33	Proz.	<i>Morchella esculenta</i>	9,74	Proz.
<i>Clavaria Botrytis</i>	6,23	"	<i>Agaricus mutabilis</i>	6,46	"
<i>Polyporus ovinus</i>	2,33	"	" <i>caperatus</i>	6,02	"
<i>Boletus granulatus</i>	6,42	"	" <i>ulmarius</i>	12,65	"
" <i>bovinus</i>	6,0	"	" <i>procerus</i>	7,0	"
" <i>elegans</i>	6,0	"	" <i>oreades</i>	10,57	"
" <i>luteus</i>	6,39	"	" <i>Prunulus</i>	15,0	"
<i>Agaricus melleus</i>	7,5	"	" <i>excoriatus</i>	4,34	"
<i>Boletus edulis</i>	6,22	"	<i>Lycoperdon Bovista</i>	9,18	"
<i>Cantharellus cibarius</i>	8,19	"	<i>Tuber cibarium</i>	9,73	"

Auch aus anderen Analysen ist zu schließen, daß der Aschenstoffgehalt des gesamten Fruchtkörpers der Hutpilze etwa 6—7 Proz. der Trockensubstanz beträgt. Doch ist, wie Analysen von MARGEWICZ, STROHMER³⁾ und anderen gezeigt haben, der Stiel aschenärmer als der Hut selbst, und vom Hut ist das Hymenium oft die mineralstoffreichste Partie. Sehr ausgeprägt ist die Differenz in den Angaben STROHMERS über *Boletus edulis*, wo für den Stiel 1,95 Proz., für den Hut 8,29 Proz. Reinasche angeführt wird, was einen Mittelwert von 5,12 Proz. ergibt. Die Differenzen bei MARGEWICZ sind geringer; es enthielt in Prozenten der Trockensubstanz an Aschenstoffen

	<i>Boletus</i> scaber Bull.	<i>Boletus</i> <i>edulis</i>	<i>Agaricus</i> <i>controversus</i> Pers.	<i>Agaricus</i> <i>terminatus</i> Schäff.	<i>Cantharell.</i> <i>cibarius</i>	<i>Agaricus</i> <i>melleus</i>	<i>Boletus</i> <i>aurantiatus</i>
	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.
Stiel	7,2	6,67	5,91	6,43	8,43	8,81	7,47
Hut	9,14	8,10	9,24	7,37	9,93	10,92	9,79
Oberer Teil d. Hutes	7,97	9,29					9,25
Hymenium	8,75	8,45					10,11

Merulius lacrymans enthält nach POLECK 6,33 bis 9,66 Proz. Aschenstoffe. *Geoglossum difforme* nach CHURCH⁴⁾ 13,87 Proz. Aschenbestandteile; ZEGA⁵⁾ fand an Aschengehalt der Frischsubstanz bei *Lactarius piperatus* 0,98 Proz. (Wassergehalt 85,7 Proz.) und bei *Coprinus comatus* 0,49 Proz. (Wassergehalt 94,31 Proz.). Das als *Pachyma cocos* bekannte *Sclerotium*

1) S. Anm. 4, p. 712. — 2) A. v. LÖSECKE, Arch. Pharm., 1876, p. 133. — 3) MARGEWICZ, Just bot. Jahresber., 1885, Bd. I, p. 85; STROHMER, Chem. Centr., 1887, p. 165. — 4) A. H. CHURCH, Journ. of Bot., 1875, p. 169. — 5) A. ZEGA, Chem. Centr., 1902, Bd. I, p. 362.

enthält nach KELLER¹⁾ 3,64 Proz. Asche. Im Mutterkornsclerotium fand HEINRICH²⁾ 3,417 Proz. Reinasche. Die von PARSONS³⁾ untersuchten Sporen von *Ustilago Maydis* enthielten 5,47 Proz. Gesamtasche.

Zur Illustration, wie sich die Gesamtasche auf die einzelnen Bestandteile verteilt, mögen folgende Zahlenangaben dienen (in Prozenten der Gesamtasche ausgedrückt).

	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	SO ₃	SiO ₂	Cl
<i>Boletus edulis</i> Bull. ⁴⁾	57,76	0,87	5,95	2,41	0,98	26,08	8,42	—	3,55
„ <i>luteus</i> L. ⁴⁾	58,10	3,99	—	—	0,53	21,74	—	—	—
„ <i>scaber</i> Bull. ⁴⁾	56,09	1,65	—	—	1,11	20,27	—	—	—
<i>Claviceps purpurea</i> ²⁾	35,52	1,28	0,98	6,32	1,01	50,56	0,14	—	—
<i>Polyporus officinalis</i> ⁵⁾	24,80	2,81	2,27	9,69	—	21,56	2,53	2,33	4,33
<i>Tuber cibarium</i> ⁶⁾	25,15	1,10	9,40	0,20	3,20	30,25	4,65	10,0	0,2
<i>Polysaccum pisocarpium</i> ⁷⁾	54,34	3,45	0,11	2,30	0,94	21,43	2,31	1,63	1,04

Bei *Amanita muscaria* fanden HEINISCH und ZELLNER⁸⁾ die Asche sehr kalireich (41—44 Proz.), reich an P₂O₅ (20,77—23,13 Proz.) und Chlor (6,41—6,88 Proz.), aber arm an Kalk (0,21—0,53 Proz.), wie in den meisten voranstehenden Beispielen. An sonstigen Aschenstoffen wurde Mangan öfters gefunden: in *Lactarius piperatus* durch BISSINGER⁹⁾, von CHATIN¹⁰⁾ in *Tuber cibarium* und *Terfezia*, von FRITSCH⁷⁾ bei *Boletus edulis*, *Polysaccum pisocarpium* und *Cantharellus cibarius*. Der letzt-erwähnte Autor fand bei diesen Pilzen übrigens auch Spuren von Lithium und Kupfer auf, ferner auch etwas Tonerde. 15,66 Proz. der Asche wurden an Tonerde in *Bovista gigantea* von NETTLEFOLD¹¹⁾ gefunden. Jod soll nach CHATIN in Spuren in *Tuber* und *Terfezia* enthalten sein. Den Gehalt zahlreicher Pilze an Kaliumchlorid hat BOURQUELOT¹²⁾ festgestellt.

Die Veränderungen im Gehalte an Aschenstoffen während des Entwicklungsganges sind bei den Pilzen noch wenig untersucht worden. FRITSCH hat in seinen erwähnten Studien *Cantharellus cibarius* in drei Entwicklungsstadien analysiert, und konnte feststellen, daß die Trockensubstanz von 10,33 Proz. zu 9,21 Proz. und 8,94 Proz. abnahm, während der Aschengehalt von 9,99 Proz. zu 10,4 Proz. und 10,5 Proz. zunahm, was zum Teil auf die Trockensubstanzabnahme und den Verlust an organischem Material zu beziehen ist. Zuletzt trat eine geringe Abnahme an P₂O₅ ein (von 13,1 Proz. auf 12,08 Proz.). Der Kaligehalt nahm hingegen merklich zu (von 58,99 Proz. auf 60,31 Proz.). Nach IWANOFF¹³⁾ dürfte die im Hute der Agaricineen vorhandene Phosphorsäure wesentlich in organischer Bindung vorliegen, während im Stiel sich sowohl anorganische Phosphate als organisch gebundene Phosphorsäure nachweisen lassen.

1) J. L. KELLER, Amer. journ. pharm., 1876, p. 553. — 2) R. HEINRICH, Jahresber. Agrik.-Chem., 1894, p. 228. — 3) H. B. PARSONS, Pharm. journ. Tr., 1882, p. 810. — 4) N. SOKOLOFF, Just bot. Jahresber., 1873, p. 597. — 5) SCHMIEDER, Arch. Pharm., Bd. CCXXIV, p. 641 (1886). — 6) CHATIN, Compt. rend., Tome CX, p. 376 (1890). Andere Analysen noch bei WOLFF, Bd. I, p. 134; Bd. II, p. 109. — 7) R. FRITSCH, Arch. Pharm., 1889, p. 193. — 8) W. HEINISCH u. J. ZELLNER, Monatshefte Chem., Bd. XXV, p. 537 (1904). — 9) BISSINGER, Arch. Pharm., 1883, p. 321. — 10) CHATIN, l. c. u. p. 435; ibid., Bd. CXIV, p. 46. — 11) F. NETTLEFOLD, Chem. News, Vol. LV, p. 191 (1887). — 12) E. BOURQUELOT, Bull. soc. mycol., 1894, p. 88. — 13) L. IWANOFF, Jahrb. wiss. Bot., Bd. XXXVI, p. 363 (1901).

Einige spezielle biologisch interessante Gesichtspunkte ergeben sich noch bezüglich der in Flechten enthaltenen Aschenstoffe. Die Menge derselben wurde sehr verschieden gefunden. CHURCH bestimmte den Aschengehalt des *Collema furvum* zu 6,57 Proz. der Trockensubstanz; für die übrigen Flechtengruppen finden sich eine Anzahl Analysen bei WOLFF¹⁾ zusammengestellt, denen entnommen werden kann, daß für die meisten Strauchflechten der Aschengehalt nicht hoch steigt, während die an ihr Substrat angedrückt wachsenden Thalli aschenstoffreicher zu sein pflegen. So enthalten an Asche in Prozenten der Trockensubstanz:

<i>Ramalina fraxinea</i>	2,72 Proz.	<i>Chlorangium Jusuffii</i>	16,01 Proz.
<i>Cladonia rangiferina</i>	1,14 „	<i>Gyrophora pustulata</i>	4,30 „
<i>Usnea barbata</i>	1,32 „	<i>Variolaria dealbata</i>	17,55 „
<i>Cetraria islandica</i>	0,74 „	<i>Parmelia scruposa</i>	10,50 „
<i>Evernia prunastri</i>	3,50 „	<i>Haematomma ventosum</i>	5,26 „
<i>Cladonia pyxidata</i>	6,09 „	<i>Biatora rupestris</i>	9,50 „
„ <i>bellidiflora</i>	1,18 „	<i>Parmelia saxatilis</i>	6,91 „

In bestimmten Fällen ist der hohe Aschengehalt durch einen bedeutenden Gehalt an oxalsaurem Kalk bedingt, was schon BRACONNOT beobachtete (vergl. p. 419). Eingehende Analysen verschiedener Flechten wurden schon von THOMSON, KNOP, GÜMBEL, ULOTH²⁾ und späteren Forschern vorgenommen. Der schon erwähnte hohe Gehalt an Kalk tritt in diesen Analysen öfter hervor, auch viel Kieselsäure wurde bei Untersuchung einer Reihe von Flechten konstatiert. Besondere Erwähnung verdient der zuerst von GÜMBEL und JOHN³⁾, in neuerer Zeit von MOLISCH⁴⁾ eingehender beobachtete Gehalt an Eisenverbindungen in vielen Flechten, wodurch der Thallus rostbraune Färbung annehmen kann („*formae oxydatae*“ der Systematiker). Die Eiseneinlagerung besteht nach MOLISCH in Körnchen, welche der Außenfläche der Hyphenmembranen anliegen und soll aus einer Eisenoxyduloxydverbindung nicht näher bekannter Art zusammengesetzt sein. MOLISCH fand diese Erscheinung nur bei Urgewirbe bewohnenden Krustenflechten, besonders einer Reihe von Lecideenarten. Daß die Zusammensetzung des Substrates auf die Zusammensetzung der Asche von Flechten einen nicht geringen Einfluß hat, ist wohl kaum zu bezweifeln und wird durch Analysen von ULOTH u. a. bestätigt. Doch entbehrt man noch völlig der Anhaltspunkte, welche gesetzmäßigen Beziehungen hier obwalten und die Angelegenheit würde eine umfassendere Bearbeitung von weiteren physiologischen Gesichtspunkten aus wohl verdienen.

§ 4.

Resorption von Aschenstoffen durch Bakterien.

Die hochgradigen und häufig überraschenden Verschiedenheiten, denen wir bei den einzelnen Gruppen und Lebensgenossenschaften der Bakterien auf dem Gebiete der Ernährungslehre begegnen, treten ebenso sehr in Versorgung und Ausnützung der Mineralstoffe hervor, wie hin-

1) WOLFF, Aschenanalysen, Bd. I, p. 135; Bd. II, p. 110. — 2) THOMSON, Lieb. Ann., Bd. LIII, p. 257 (1845); W. KNOP u. G. SCHNEIDERMAN, Journ. prakt. Chem., Bd. XL, p. 385 (1847); GÜMBEL, Wiener Denkschriften, Bd. XI; ULOTH, Flora 1861, p. 568. — 3) JOHN, Über d. Ernähr. d. Pflanzen (1819); C. MÜLLER, Hedwigia, Bd. XXXIII, p. 97 (1894). — 4) H. MOLISCH, Die Pflanze in ihr. Bezieh. z. Eisen (1892), p. 21 ff.

sichtlich der Kohlenstoffverbindungen. Wir hatten bereits Gelegenheit, der ohne Beispiel in der Organismenwelt bisher dastehenden Erscheinung zu gedenken, daß bei den Eisenbakterien und Schwefelbakterien nicht organische Substanzen als Substrat der Oxydation und Energiegewinnung dienen, sondern unorganische Verbindungen wie Eisenoxysulfide bzw. Schwefelwasserstoff. Für solche Bakterien spielt naturgemäß Eisen oder Schwefel eine ganz andere und ungleich tiefer eingreifende Rolle als bei anderen Organismen, und es mögen derartige Anpassungserscheinungen, von denen wir wahrscheinlich viele noch gar nicht kennen, dafür zur Lehre dienen, daß es mißlich ist, aus einigen Versuchen Schlüsse auf Bedarf an bestimmten Mineralstoffen und auf bestimmte Funktionen von Verbindungen der einzelnen Grundstoffe im Organismus in allgemeinerer Weise zu ziehen.

Schon PASTEUR¹⁾ bemühte sich, für die Essiggärungsbakterien die unbedingt nötigen mineralischen Nahrungsbestandteile zu definieren, und meinte Kali, Magnesia, Kalk, ferner Phosphor in Form von Phosphorsäure seien unbedingt nötig, hingegen Schwefel nicht. Auch HOYER²⁾ hat neuerdings diese Frage studiert, allerdings mit den abweichenden Ergebnissen, daß der Schwefel in die Zahl der unentbehrlichen Grundstoffe einzureihen sei, während der Kalk aus der Zahl der nicht entbehrlichen Elemente gestrichen werden kann. 1872 stellte F. COHN³⁾ fest, daß die von ihm als „Bacterium Terma“ zusammengefaßten saprophytischen Bakterienformen trefflich mit Mineralstoffen versorgt sind, wenn man ihnen die von A. MAYER für Hefe angegebene Mischung: enthaltend 0,1 g phosphorsaures Kali, 0,1 g schwefelsaure Magnesia, 0,01 g dreibasisch phosphorsaurer Kalk auf 20 g destilliertes Wasser darreicht; zugleich zeigte COHN, daß das Wachstum der Bakterien nur sehr gering ist, wenn die genannten Aschenstoffe nicht zugesetzt werden. Auch für die harnstoffvergärenden Bakterien konnte v. JAKSCH⁴⁾ analoge Resultate feststellen. NÄGELI⁵⁾ betrat neue Wege der Forschung, als er daran ging, nicht nur qualitative Variationen der mineralischen Nahrung unter Weglassung und Zufügung einzelner Salze anzubringen, sondern auch das quantitative Mischungsverhältnis der Mineralstoffe in seinem optimalen Punkte sicherzustellen. NÄGELI empfahl bei geringem Bedarf der Mikroben an organischer Nahrung folgende Nährlösung: Wasser 100, weinsaures Ammon 1, K_2HPO_4 0,1, $MgSO_4$ 0,02; $CaCl_2$ 0,01; verlangen die Bakterien eine bessere C- und N-Quelle, so tritt folgende Nährlösung an die Stelle der ersten: Wasser 100; Eiweißpepton 1 (statt dessen auch Rohrzucker 3 Teile, Ammontartrat 1 Teil); K_2HPO_4 0,2; $MgSO_4$ 0,04; $CaCl_2$ 0,02. Letztere Gewichtssätze sollen für pathogene Arten auf $\frac{2}{3}$ oder $\frac{1}{2}$ herabgesetzt werden. Aus der Beobachtung NÄGELIS, daß Nährlösungen, welche Kali, Rubidium- oder Caesiumsalz enthalten, sich rascher und viel stärker nach Impfung mit Spaltpilzen trüben, als Nährlösungen, denen alle drei genannten Grundstoffe mangeln, werden wir heute nicht mehr direkt auf eine Ersatzfähigkeit dieser Metalle untereinander schließen, wie es NÄGELI tat, da in diesen Versuchen außerordentliche Vorsichtsmaßregeln zur Ausschaltung von Spuren

1) L. PASTEUR, *Études sur le vinaigre* (1868). Auch W. v. KNIERIEM u. A. MAYER, *Landw. Versuchstat.*, Bd. XVI, p. 314 (1873). — 2) HOYER, *Centr. Bakt.* (11), Bd. III, p. 873 (1898). — 3) F. COHN, *Beitr. z. Biolog. d. Pfl.*, Bd. I, Heft 2, p. 196 (1872). — 4) R. v. JAKSCH, *Zeitschr. physiol. Chem.*, Bd. V, p. 395. — 5) C. NÄGELI, *Untersuch. üb. nied. Pilze* (1882), p. 66, 68, 55.

Kalisalz noch fehlten. Allerdings muß zugegeben werden, daß für einzelne bestimmte Bakterienarten nach neueren genauen Versuchen von O. LOEW¹⁾ die Vertretbarkeit von Kalisalzen durch Rubidiumsalze nicht außer Bereich der Möglichkeit liegt, und parallele Beobachtungen auch für Schimmelpilze seitens BENECKE und GÜNTHER²⁾ vorliegen, worauf noch zurückzukommen sein wird. Es unterliegt aber keinem Zweifel, daß die von KAPPES geäußerten Ansichten, daß Kalisalze durch Natronsalze, und Kalksalze durch Magnesiumsalze völlig ersetzt werden können, durch ungenaue Versuchsanstellung bedingt waren. Für *Bac. prodigiosus* haben auch neue Untersuchungen von SAMKOW³⁾ bestätigt, daß die von NÄGELI und COHN als hinreichende und nötige Nahrung erkannten Mineralsalze dargebracht werden müssen, wenn der Mikrobe normal gedeihen soll. Speziell die Notwendigkeit der Versorgung mit Magnesiumsalz tritt hier sehr schlagend hervor, indem bei Nichtdargebringung von $MgSO_4$ die Pigmentbildung ausbleibt. Daß sich der Mikrobe ohne $MgSO_4$ überhaupt (wenn auch pigmentlos) bis zu einem gewissen Grade entwickelt, dürfte vielleicht durch minimale Mg-Spuren ermöglicht sein. Eine andere Mikrobenform (*Bacill. ruber indicus*) fand HEFFERAN⁴⁾ hingegen auf Asparaginnährboden ohne Mg-salzzusatz, normal Farbstoff bildend. Ein Gegenstück hierzu bieten die Beobachtungen von FRAENKEL⁵⁾, wonach verschiedene Bakterien (*Coli*, *Pyocyaneus*, *Friedländer's Bacill. pneumoniae* u. a.) durch $MgSO_4$ -Zusatz oder Calciumchlorid in ihrem Wachstum geradezu gehemmt werden. Natürlich darf man daraus nicht ohne weiteres auf eine Entbehrlichkeit der Magnesiumsalze schließen. Unter bestimmten Ernährungsbedingungen scheint nach SAMKOW für *Prodigiosus* auch Gegenwart von Chlor nötig zu sein. Doch dürfte Chlor meist für das Gedeihen von Bakterien entbehrlich sein, was PROSKAUER und BECK⁶⁾ für *Bac. tuberculosis* in allgemeiner Form behauptet haben. Auch der Kalkgehalt der Nährlösung dürfte kaum in allen Fällen eine unerläßliche Vorbedingung für normale Bakterienvegetation sein. Dies ist sowohl aus Erfahrungen von O. LOEW⁷⁾ zu schließen, als auch aus der von WINOGRADSKY⁸⁾ gefundenen Tatsache, daß die Nitrosomonaden und *Nitrobacter* in kalkfreiem Substrat völlig normal wachsen; übrigens ist für die letzteren Bakterien wohl auch Chlor nicht notwendig. Bezüglich der Eisensalze fehlen sichere Erfahrungen fast gänzlich.

In neuerer Zeit ist übrigens die Methodik, wie sie NÄGELI bezüglich der Erforschung der biochemischen Bedeutung von Mineralsalzen für Bakterien angebahnt hatte, sehr in den Hintergrund getreten, da die verschiedenen biologisch wichtigen Spaltpilzformen nur unter Beibehaltung ihres natürlichen Substrates und ihrer natürlichen Lebensbedingungen isolierbar waren, und viele derselben auf künstlich zusammengesetzten Substraten normal nicht gedeihen. Da ist natürlich eine Kontrolle der Mineralstoffdargebringung entweder sehr schwierig oder gar nicht ausführbar. Die Schwierigkeiten werden noch dadurch vermehrt, daß es gar nicht ausgeschlossen ist, daß bestimmte Aschenstoffe von

1) O. LOEW, Bot. Centr., Bd. LXXIV, p. 202 (1898). — 2) BENECKE, Bot. Ztg., Bd. LIV (I), p. 97 (1896); Jahrb. wiss. Bot., Bd. XXVIII, p. 487 (1895); GÜNTHER, Dissert. Erlangen, 1897. — 3) S. SAMKOW, Centr. Bakt. (II), Bd. XI, p. 305 (1903). — 4) M. HEFFERAN, Centr. Bakt. (II), Bd. XI, p. 523 (1904). — 5) FRAENKEL, Centr. Bakt., Bd. XVII, p. 32; F. DIENERT, Compt. r., Tome CXL, p. 273 (1905). — 6) PROSKAUER u. BECK, Zeitschr. Hyg., Bd. XVIII, p. 128. — 7) O. LOEW, Flora 1892, p. 390. — 8) WINOGRADSKY, Centr. Bakt. (II), Bd. II, p. 423 (1896); Bd. V, p. 432 (1899).

saprophytischen, besonders aber parasitischen Formen nur in organischer Bindung assimilierbar sind, wie es ja auch im tierischen Organismus vielfach der Fall ist. Eine weitere Komplikation liegt in dem Umstande, daß die günstigste Konzentration der einzelnen Mineralsalze, welche lebensnotwendig sind, bei den einzelnen Mikrobenformen verschiedenen spezifischen Differenzen unterworfen ist, so daß wir mit einer und derselben Nährlösung unter Umständen sehr verschiedene Nährerfolge erzielen. Besondere Beachtung verdienen jene Mikrobenformen, welche an sehr verdünnte Nährlösungen angepaßt sind, und nicht wenige von ihnen vermögen mit den geringen Substanzmengen, welche das destillierte Wasser unserer Laboratorien enthält, trefflich auszukommen. PAPENHAUSEN¹⁾ gelang es, 10 Bakterienarten aus verschiedenen Proben destillierten Wassers zu erziehen, doch entwickelten sich hiervon allerdings nicht sämtliche weiter, sobald sie in destilliertes Wasser ausgesät worden waren. Zu dieser beachtenswerten Lebensgenossenschaft, welche wir passend „Bakterien des reinen Wassers“ nennen, scheinen manche Formen der Proteusgruppe zu gehören und bestimmte Vibrioformen. Die Untersuchung dieser Formen und ihrer Biologie in den natürlichen reinen Gewässern, die sehr wenig organische Substanzen enthalten, ist noch nicht in wünschenswertem Maße durchgeführt. Andererseits sind Bakterien dazu befähigt, in Mineralsalzlösungen von relativ sehr hoher Konzentration zu leben, beziehungsweise sich konzentrierten Salzlösungen anzupassen. Über Anpassung an konzentrierte Kochsalzlösungen besitzen wir Untersuchungen von FREYTAG und von HAFKINS²⁾; LEWANDOWSKY³⁾ gelang es vor kurzem, durch Überimpfen in Nährbouillon mit 25 Proz. NaCl aus Gartenerde und Kuhkot zwei Mikrobenformen zu isolieren, welche noch relativ gut in dieser Salzlösung gedeihen; KCl scheint in isotonischen Lösungen ebenso zu wirken. Es dürfte aber auch nicht an Arten fehlen, welche nicht nur konzentrierte Salzlösungen vertragen, sondern auch in verdünnteren Lösungen ihr Wachstumsoptimum nicht entfalten, weil sie dauernd auf höheren osmotischen Druck gestimmt sind, dessen Einhaltung zu den nötigen Lebensbedingungen gehört. Nach den Erfahrungen WOLFS⁴⁾ gedeihen Bakterien auf den gebräuchlichen Nährsubstraten noch, wenn mindestens 50 Proz. Wassergehalt darin geboten ist; bei weiterem Sinken des Wassergehaltes tritt Wachstums- hemmung ein. Da nach Feststellungen von A. FISCHER⁵⁾ die Plasmolyse von Bakterien selbst noch in 5—10 Proz. KNO₃ zurückgeht, so ist anzunehmen, daß sich auch diese den Schimmelpilzen an Anpassungsfähigkeit an osmotische Leistungen nachstehenden Organismen an die erwähnten Salzkonzentrationen noch akkommodieren können.

Eine gänzliche Verschiebung der Aschenstoffbedürfnisse muß natürlich eintreten, wenn irgend ein Bestandteil der mineralischen Nahrung zur Ausübung bestimmter Funktionen herangezogen wird, so zu Oxydationsprozessen und Energiegewinnung, wie wir derartige Erscheinungen schon bei den Nitratbildnern Denitrifikationsmikroben, Eisenbakterien und Schwefelbakterien kennen. Für Nitrobacter hat die an das Nitrit gebundene Base (K, Na) naturgemäß eine ganz andere Bedeutung, als

1) O. PAPENHAUSEN, Pharm. Ztg., Bd. XLVI, p. 1004 (1901). — 2) C. J. DE FREYTAG, Chem. Centr., 1890, Bd. II, p. 449; HAFKINS, Ann. Inst. Pasteur, Tome IV, p. 363 (1890). — 3) F. LEWANDOWSKY, Arch. Hyg., Bd. XLIX, p. 47 (1904). — 4) L. WOLF, ibid., Bd. XXXIV, p. 200 (1899). — 5) A. FISCHER, Jahrb. wiss. Bot., Bd. XXVII, p. 151 (1895). Über in NaCl-Lösung lebende Bakterien auch WEHMER, Centr. Bakt. (II), Bd. III, p. 209 (1897).

für jene Mikroben, welche nicht diese großen Massen Alkalinitrit verarbeiten müssen, um ihr Leben zu fristen; daran ändert es auch nichts, wenn nur das Anion NO_2 aus gänzlich dissoziierten Lösungen verarbeitet wird, weil besondere Maßnahmen nötig werden, um die rückbleibenden Kationen unschädlich werden zu lassen, und wahrscheinlich Gegenreaktionen (Säureproduktion) hierzu ins Spiel kommen. Für die Salpetergärung ist das Ansteigen der Alkaleszenz nachgewiesen (vgl. p. 113). Nach anderen Richtungen hin wird die Heranziehung von Eisenoxydulsalzen zu den vitalen Oxydationsvorgängen bei den Eisenbakterien, deren nähere Kenntnis wir WINOGRADSKY¹⁾ verdanken, und welche bereits p. 414 eingehendere Darstellung erfahren haben, besitzen. Diese Mikroben sind leider in künstlicher Reinkultur noch nicht erhalten worden, und so muß es dahingestellt bleiben, inwiefern die zuerst von MOLISCH²⁾ festgestellte Erscheinung, daß auch Mangansalz in ähnlicher Weise verarbeitet wird, den Eisenoxydulsalz oxydierenden Bakterien selbst, oder verwandten, davon noch nicht getrennten Mikrobenformen zukommt. JACKSON³⁾ hat übrigens Manganbakterien auch in natürlichen Gewässern gefunden; nach diesem Autor kommt bei anderen Bakterien vielleicht auch dem Aluminium eine dem Mn und Fe parallele Rolle zu. Dieses Gebiet ist noch viel zu wenig erforscht, als daß man die Reihe der vorkommenden Prozesse als völlig bekannt ansehen dürfte. Wie wir gleichfalls in Behandlung der Energiegewinnung aus anorganischen Substraten und der Beschaffung von Sauerstoff aus Verbindungen (p. 484) darlegen konnten, spielen Schwefelverbindungen bei vielen Bakterien eine verschiedenartige und hochbedeutsame Rolle im Getriebe des Stoffwechsels. Während die Beggiatoaarten SH_2 zu S und SO_4 in ihrem Organismus oxydieren, und die bei diesem Verbrennungsprozesse gelieferte Energie ausnützen, reduzieren andere und zwar anaerobe Bakterien Sulfate zu SH_2 und versorgen sich hierdurch mit dem nötigen Sauerstoff. Daß auch diese Prozesse den Aschenstoffwechsel in ganz andere Bahnen lenken, als wir sie bei den täglich zu beobachtenden aeroben Organismen kennen, ist schon jetzt, da wir noch keinen hinreichenden Einblick in die Eigenart dieser Vorgänge besitzen, eine kaum anzuzweifelnde Sache.

Wenn wir in den bisherigen Darlegungen voraussetzten, daß die dargebotene Mineralstoffnahrung in Form löslicher Verbindungen präexistiert, so haben wir noch zuzufügen, daß für die Bakterien zahlreiche Möglichkeiten bestehen, sich auch unlösliche Mineralstoffe durch Vermittlung von Lebensprozessen zugänglich zu machen. Wir werden a priori an die produzierte Kohlensäure und deren lösende Wirkungen auf Erdalkaliphosphate etc. denken dürfen, aber auch an die so häufig produzierten organischen Säuren, vielleicht auch an Alkaliproduktion. Tatsächlich sind nun solche Lösungsvorgänge auch bekannt. Für Choleravibrien hat KAUFMANN⁴⁾ nachgewiesen, daß dem Nährboden zugesetzte unlösliche Erdalkalisalze in gewissem Grade resorbiert werden. Die Zersetzung von Knochenmehl durch Bakterien des Bodens hat STOKLASA⁵⁾ verfolgt. Ja, nach STUTZER und HARTLEB⁶⁾ soll selbst bei der

1) WINOGRADSKY, Bot. Ztg., 1888, p. 261. — 2) MOLISCH, Die Pflanze in ihr. Bezieh. z. Eisen (1892), p. 60. — 3) D. JACKSON, Chem. Centr., 1902, Bd. II, p. 145; C. A. NEUFELD, Zeitschr. Unters. Nahr.- u. Genußm., Bd. VII, p. 478 (1904). — 4) R. KAUFMANN, Dissert. Heidelberg, 1898. — 5) J. STOKLASA, Zeitschr. landw. Versuchswes. Österr., Bd. IV, p. 10 (1901). — 6) A. STUTZER u. R. HARTLEB, Bot. Centr., Bd. LXXXVII, p. 85 (1901); Chem. Centr., 1899, Bd. I, p. 1249.

Zerstörung von Zement in Wasserbauten eine Lösung durch bakterielle Stoffwechselvorgänge in Frage kommen.

§ 5.

Resorption von Aschenstoffen bei Sproßpilzen.

PASTEUR¹⁾ hat zuerst bewiesen, daß Hefe ohne Gegenwart von Aschenstoffen einer Zuckerlösung in geringer Menge zugesetzt, nicht imstande ist, eine Gärung in nachweisbarem Grade hervorzurufen. Durch Hinzufügung eines Quantums Hefenasche konnte PASTEUR sofort Wachstum und Gärtätigkeit in dieser Probe einleiten. Welche Bestandteile der Hefenasche diese unerläßliche Vorbedingung für Hefewachstum und Gärung bilden, hat erst 1869 A. MAYER²⁾ näher festgestellt; auf Grund genauer analytischer Erfahrungen über die Zusammensetzung der Hefenasche gelang es ihm, ein künstliches Salzgemisch herzustellen, welches die Hefenasche völlig ersetzt, aus dem aber kein Bestandteil ohne Verlust der Wirksamkeit weggelassen werden darf. Die Mischung bestand aus 0,1 g KH_2PO_4 , 0,01 g $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, 0,1 g MgSO_4 auf 20 cem Wasser. Für K, PO_4 , SO_4 , Mg konnte MAYER völlige Unentbehrlichkeit darthun; Kalk fand er zwar entbehrlich, doch günstig wirkend; Eisen hielt MAYER nicht für unbedingt nötig. Im wesentlichen waren diese Resultate richtig; mit einer kleinen Modifikation hinsichtlich der Bedeutung des Eisens können wir sie heute noch als gültig ansehen. Durch Weglassung eines bestimmten Stoffes aus der MAYERschen Mischung tritt alsbald Störung von Wachstum und Gärtätigkeit ein. Wie empfindlich aber die Reaktion auf Zufügen der kleinsten Menge des fehlenden Stoffes sein kann, hat VILLE³⁾ sehr lehrreich dadurch erwiesen, daß schon ein Zusatz von 0,0005 g PO_4 auf 1000 cem Gärflüssigkeit hinreicht, um in der phosphorsäurefreien Lösung merkliche Alkoholgärung anzuregen.

Im Anschlusse an seine übrigen Pilzernährungsversuche glaubte NÄGELI⁴⁾ auch für die Hefe annehmen zu dürfen, daß Kalisalze erfolgreich durch beliebige andere Leichtmetallsalze substituiert werden können, und daß ähnlich Ca-, Mg-, Ba-, Sr-Salze einander zu ersetzen vermögen. Dies hat sich jedoch durch die sehr genauen Untersuchungen WINOGRADSKY⁵⁾ nicht bestätigen lassen, und auch BOKORNY⁶⁾ kam zum Resultate, daß weder K noch Mg-Salze durch die Salze eines entsprechenden anderen Metalles vertreten werden können.

WINOGRADSKY arbeitete mit *Mycoderma vini*, für welchen Sproßpilz schon früher A. SCHULZ⁶⁾ die von MAYER für Bierhefe festgestellten Resultate vollkommen identisch wiedergefunden hatte. Bei Ersatz des Kalisalzes durch das entsprechende Lithium-, Caesium- oder Natriumsalz blieb jede Entwicklung des Pilzes aus; nur Rubidiumsalz war imstande, eine Entwicklung des *Mycoderma* zu gestatten. Hingegen konnte Magnesiumsalz durch kein anderes Metallsalz ersetzt werden. Kalkzusatz fand WINOGRADSKY nicht unbedingt erforderlich. Die früher nicht hinreichend ge-

1) L. PASTEUR, Ann. chim. phys. (3), Tome LVIII, p. 388. — 2) A. MAYER, Untersuch. üb. d. alkohol. Gär. (1869), p. 16. — 3) G. VILLE, Compt. rend., Tome CXI, p. 158 (1890). — 4) S. WINOGRADSKY, Arbeit. St. Petersburg. Naturf.-Ges., Bd. XIV, p. 132 (1884). — 5) Th. BOKORNY, Pflüg. Arch., Bd. XCVII, p. 134 (1903); Centr. Bakt. (II), Bd. XI, p. 15 (1903). — 6) A. SCHULZ, Ann. Oöolog., Bd. VII, p. 115 (1877); Just bot. Jahresber., 1877, p. 84.

würdige Tatsache, daß Hefe ohne Darreichung von Kalksalzen zu Wachstum und Alkoholgärung befähigt ist, wurde späterhin durch die Versuche von O. LOEW¹⁾ und von MOLISCH²⁾ bestätigt. Wenn nun auch an der Tatsache, daß sich alle Lebenstätigkeiten der Hefezelle ohne Zutritt von Kalksalzen ungestört abspielen können, nicht zu zweifeln ist, so sprachen mehrfache in der Praxis gesammelte Erfahrungen³⁾ entschieden dafür, daß ein Kalkgehalt des Nährsubstrates hervorragend günstigen Einfluß auf die Entwicklung der Hefe nimmt; und in der Tat haben Untersuchungen von KOSSOWICZ⁴⁾ ergeben, daß Calcium sowohl als Phosphat wie als Chlorid die Vermehrung der Hefe und die Gärungstätigkeit wesentlich fördert. Nähere Aufklärungen, wie man sich diesen Einfluß von Kalksalzen zu denken hätte, fehlen jedoch bisher. Die Frage, ob das Eisen zu den lebenswichtigen Grundstoffen für Sproßpilze gehört, ist vor den Arbeiten von MOLISCH kaum in Angriff genommen worden. MAYER hielt Eisensalze für entbehrliche Aschenbestandteile; MOLISCH, dem es gelang nachzuweisen, daß man bei Zusatz einer kleinen Menge Eisensalz das nahezu dreifache Erntegewicht gegenüber eisenfrei belassenen Hefekulturen in der gleichen Zeit erhält, neigt sich zur Ansicht, daß Gegenwart kleiner Mengen von Eisensalzen zu den unentbehrlichen Lebensbedingungen der Pilze gehört. Wenn auch vieles für die Richtigkeit dieser Schlußfolgerung spricht, so darf doch nicht unbeachtet bleiben, daß es bisher nicht gelungen ist, absolut eisenfreie Pilzkulturen zu erzielen, und MOLISCH hatte außerdem noch die seither genauer bekannten chemischen Wachstumsreizwirkungen, zu denen außer vielen anderen Schwermetallverbindungen auch Fe-Verbindungen ausnehmend befähigt sind, unbeachtet gelassen. Nach KOSSOWICZ ist jedoch die Wachstumssteigerung nach Eisenzusatz lange nicht so intensiv wie die Reaktion auf Kalkzufuhr. Übrigens ist es bei derartigen Versuchen auch unerläßlich, mit reinen Hefekulturen bestimmter Rassen und mit gleichen Aussaatquanten zu arbeiten, so daß eine Neubearbeitung dieses Themas mit modernen Methoden wohl angebracht erschiene. Endlich ist auch die Frage bezüglich der lebenswichtigen Schwefelverbindungen nicht leicht zu behandeln, und schon MAYER fiel es auf, daß schon die geringen als Verunreinigungen anderer Nährstoffe anwesenden S-Mengen zur Ernährung der Hefe geraume Zeit ausreichen und ein Sulfatzusatz daher nicht nötig erscheint. In neuerer Zeit hat STERN⁵⁾ die Frage nach der Notwendigkeit von Schwefelverbindungen für Hefe experimentell besser zu prüfen vermocht, als er sich des absolut schwefelfrei herstellbaren Asparagins als Nährstoff bediente. Eine eingehendere Feststellung aller jener Bindungsarten, in welchen Schwefel für Hefe assimilierbar ist, steht eigentlich noch aus; bekannt ist die Deckung des S-Bedarfes aus Sulfat, Thiosulfat, Eiweißstoffen; voraussichtlich ist auch Cystin und Cystein geeignet. Die Schwefelwasserstoffbildung durch Hefe aus Sulfat, Thiosulfat, Schwefel wurde schon erwähnt. Hierüber hat BEJERINCK⁶⁾ Angaben gemacht und man kann durch gleichzeitige Zufügung von basischem Wismutnitrat durch die Schwärzung des weißen Wismutsalzes nach NASTUKOFF⁷⁾ die Sulfidbildung bequem nachweisen.

1) O. LOEW, Flora 1892, p. 390. — 2) H. MOLISCH, Sitz.-Ber. Wien. Akad., Bd. CIII (I), p. 561 (1894). — 3) Vgl. LAFAR, Techn. Mykologie, p. 530 (1901). Handb. d. techn. Mykol., Bd. IV, p. 85 (1905). — 4) A. KOSSOWICZ, Zeitschr. landw. Versuchswes. Österr., Bd. VI, p. 731 (1903). — 5) A. L. STERN, Proc. chem. soc., 1898, p. 182. — 6) BEJERINCK, Centr. Bakt. (II), Bd. VI, p. 194. — 7) NASTUKOFF, Compt. rend., Tome CXXI, p. 535 (1895).

Über die Folgen des Eingreifens von Chloriden, Natriumsalzen oder Kieselsäure in den Stoffwechsel von Sproßpilzen ist bisher nichts bekannt geworden. Alle diese Substanzen können unter den verschiedensten Verhältnissen ohne ersichtliche Wirkungen zugesetzt und entzogen werden. Nach manchen Beobachtungen zu urteilen, dürfte Darreichung von bestimmten Aschenstoffen (P, S) in organischer Bindung Vorteile für die Ernährung der Hefe bieten. So dürfte sich auch die günstige Wirkung der Bierwürze in Bezug auf Aschenstoffe erklären lassen. Von künstlichen Nährstoffgemischen fand CHRZAC¹⁾ eine Lösung von 10 g Zucker, 0,2 g $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, 0,2 g $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, 0,2 g K_2SO_4 und 0,5 g Asparagin in 100 g Wasser noch am besten.

Es ist natürlich auch bei dem Stoffwechsel der Sproßpilze in Betracht zu ziehen, daß sich die Leistungen der einzelnen Bestandteile der dargereichten mineralischen Nahrung qualitativ wie quantitativ mit Variation verschiedener Lebensbedingungen ändern können und wahrscheinlich auch ändern müssen. Doch fehlen hierüber noch alle experimentellen Erfahrungen. Von dieser Fragestellung aus wäre u. a. zu prüfen, wie der Einfluß konzentrierter Mineralstofflösungen beschaffen ist und ob da ausschließlich osmotische Mehrleistungen und damit zusammenhängende Regulationen in Betracht kommen. Handelt es sich nur um solche, so müßten natürlich in isosmotischen Lösungen verschiedenartiger Substanzen die gleichen Erscheinungen zutage treten. Wie WEHMER²⁾ gezeigt hat, vegetiert eine Hefeart in Häringlake von 15 Proz. Salzgehalt, eine Adaption, welche von den Bier- und Weinhefen in osmotischer Hinsicht kaum erreicht wird.

§ 6.

Die Resorption von Aschenstoffen bei höheren Pilzen.

Noch MULDER³⁾ hatte 1844 die Frage offen gelassen, ob die Pilze überhaupt zu ihrer Ernährung der Darreichung von Aschenstoffen bedürfen. Durch die physiologischen Erfahrungen an anderen Thalphyten geleitet, kam man freilich bald nachher zur Ansicht, daß die Aufnahme und Verarbeitung von Mineralstoffen zu den unentbehrlichsten Lebensverrichtungen aller Pilzformen gehören. Die ersten exakten Arbeiten über den Bedarf an Mineralstoffen bei Pilzen waren allerdings erst die verdienstvollen Untersuchungen über *Aspergillus niger* von RAULIN⁴⁾ (1869). Seither sind insbesondere dieser Schimmelpilz und einige andere Schimmelpilzformen viel untersucht worden, andere Pilze jedoch nur sehr wenig, und es muß dahingestellt bleiben, inwieweit wir das Recht haben, die an *Aspergillus* gewonnenen Resultate auf das ungeheuerere Heer verschiedenartiger Organismen, die wir Pilze nennen, verallgemeinernd zu übertragen.

RAULIN bediente sich bei seinen Versuchen einer empirisch ermittelten kompliziert zusammengesetzten Nährlösung. Dieselbe enthielt:

1) T. CHRZACZ, Centr. Bakt. (II), Bd. XIII, p. 149 (1904). — 2) WEHMER, Centr. Bakt. (II), Bd. III, p. 209 (1897). — 3) MULDER, Physiol. Chem., p. 402 (1844). — 4) RAULIN, Ann. sc. nat. (5), Tome II, p. 224 (1869); Compt. rend., Tome LVI, p. 229 (1870).

1500 T.	Wasser	0,6 T.	Kaliumkarbonat
70 „	Kandiszucker	0,25 „	Ammoniumsulfat
4 „	Weinsäure	0,07 „	Zinksulfat
4 „	Ammoniumnitrat	0,07 „	Eisensulfat
0,6 „	Ammoniumphosphat	0,07 „	Kaliumsilikat
0,4 „	Magnesiumkarbonat		

Zum optimalen Wachstum darf nach RAULIN kein einziger dieser Bestandteile weggelassen werden. Es entsteht sonst ein Ernteausfall, welcher für die einzelnen Substanzen verschieden groß ist. Es vermindert sich das Erntegewicht nach RAULINS Feststellungen

auf $\frac{1}{153}$	bei Weglassung	des Ammoniak
„ $\frac{1}{182}$	„	der Phosphorsäure
„ $\frac{1}{91}$	„	des Magnesium
„ $\frac{1}{25}$	„	der Schwefelsäure
„ $\frac{1}{10}$	„	des Zinksalzes
„ $\frac{1}{2,7}$	„	des Eisensalzes
„ $\frac{1}{1,4}$	„	des kieselsauren Kali

Die daraus berechneten „spezifischen Utilitätswerte“ der einzelnen Substanzen stellen sich dann folgendermaßen dar:

Ammoniakstickstoff	17	Schwefelsäure	346
Kali	64	Zink	953
Phosphorsäure	157	Eisen	857
Magnesium	200	Kieselsäure	320

Von Ammoniak-N sind relativ die größten Quantitäten nötig, von Zink und Eisen die kleinsten. Hervorgehoben sei, daß RAULINS Lösung frei von Kalksalzen war.

Während wir in den Untersuchungen CUGINI¹⁾, die etwas später angestellt wurden, die Unterscheidung von „unentbehrlichen“ und „entbehrlichen“ Aschenstoffen in Analogie der Feststellungen für Hefe und Bakterien festgehalten finden (CUGINI nennt als unentbehrlich K, Mg, PO₄, Fe, SiO₂) hat RAULIN diese Gruppierung aufgegeben, wohl in der richtigen Erkenntnis, daß eine scharfe Grenze nicht unter allen Umständen hier aufzustellen ist.

In viel schärferer Form und vielfach in neuer Fragestellung nahm NÄGELI unter Mitwirkung von O. LOEW²⁾ diese Untersuchungen wieder auf. NÄGELI faßte seine Erfahrungen in dem Satze zusammen, daß die Schimmelpilze mit 4 Grundstoffen ausreichend ernährt werden: Schwefel, Phosphor, Kalium, welches aber durch Rubidium oder Caesium vertretbar ist, endlich Calcium, welches durch Magnesium, Baryum oder Strontium ersetzt werden kann. An diesen Resultaten sind nun allerdings in der Folge wesentliche Modifikationen angebracht worden. Nachdem schon WINOGRADSKY, wie erwähnt, für *Mycoderma vini* die Unentbehrlichkeit von Magnesiumsalzen und die nicht unbedingte Notwendigkeit der Darreichung von Kalksalzen gezeigt hatte, gelangten 1894 BENECKE³⁾ und MOLISCH⁴⁾ in methodisch wesentlich besseren Untersuchungen zu

1) G. CUGINI, Nuov. giorn. bot. ital., Vol. VIII, p. 77 (1876). — 2) C. NÄGELI, Sitz.-Ber. Münch. Akad., 5. Juli 1879; Untersuch. üb. d. nied. Pilze, p. 52 (1882). — 3) W. BENECKE, Ber. bot. Ges., Bd. XII; Generalvers.-Heft, p. (105), 1894; Bot. Centr., Bd. LX, p. 195 (1894); Jahrb. wiss. Bot., Bd. XXVIII, p. 487 (1895); Bot. Ztg., Bd. LIV (I), p. 97 (1896). — 4) H. MOLISCH, Sitz.-Ber. Wien. Akad., Bd. CIII (I), p. 554, 11. Okt. 1894.

dem Resultate, daß Magnesiumsalz ein unentbehrliches Ingrediens für die Nahrung aller untersuchten Pilze darstellt, und weder durch Ca, Be, noch durch eines anderen Grundstoffes Verbindungen ersetzbar ist; daß aber andererseits Kalksalze ohne Schaden in der Nährlösung fortbleiben können und die Schimmelpilze auf absolut kalkfreiem Substrat vollständig normales Gedeihen zeigen. Diese Erfahrungen wurden auch von O. LOEW und von WEHMER¹⁾ im wesentlichen bestätigt. Schwierigere Probleme stellte die Ausforschung, welche Leichtalkalimetalle von Schimmelpilzen mit vollständigem Erfolge im Stoffwechsel aufgenommen und verarbeitet werden. MOLISCH äußerte sich dahin, daß Kalisalze durch die Salze keines einzigen anderen Metalles der Kaliumgruppe in ihrer Wirkung ersetzt werden können. Auch GÜNTHER, sowie neuestens BOKORNY²⁾ traten dieser Meinung bei. Doch hatte bereits WINOGRADSKY an *Mycoderma vini* beobachtet, daß dieser Pilz bei Substitution des Kalisalzes durch das entsprechende Rubidiumsalz in der Nährlösung ebenfalls Wachstum zeigte, nicht aber bei Substitution des K durch Li, Na, Cs. Kritische Wiederholung dieser Experimente an Schimmelpilzen, wie sie BENECKE vornahm, zeigte nun in der Tat, daß auch unter Verwendung der allerreinsten herstellbaren Rubidiumpräparate³⁾ bei möglichst sicherer Ausschließung von Kalisuren in der Nährlösung *Aspergillus* auskeimt und ein ansehnliches Trockengewicht produziert, allerdings keine schwarzen Conidien hervorbringt, und so offenkundig die minder gute Ernährung dokumentiert. Auch zeigten die Rb-Kulturen starke Oxalsäureansammlung. Mit steigender Konzentration wuchs die Schädlichkeit des Rubidiumsalzes in hohem Maße. Noch schädlicher erwies sich Caesiumsalz. WEHMER stellte die Behauptung auf, daß auch bei ausschließlicher Darreichung von Natriumsalz statt Kalisalz in längerer Zeit ein ansehnliches Pilzerntegewicht erhalten wird. Doch konnten diese Ergebnisse bisher von keinem anderen Forscher bestätigt werden, und BENECKE vermochte in Natriumkulturen vielfach kein stärkeres Pilzwachstum zu beobachten, als in gänzlich alkalifreien Kulturen. Bezüglich der bei Kalimangel eintretenden pathologischen Erscheinungen sei noch auf die Beobachtungen von MOLLIARD und COUPIN⁴⁾ verwiesen. Bisher wurden nur Versuche unter Darreichung von K-Ionen angestellt, Erfahrungen mit komplexen kalihaltigen Ionen und organischen nicht dissoziierten Kaliverbindungen fehlen noch gänzlich. Nicht versäumt sei, darauf hinzuweisen, daß nach HERBST⁵⁾ für die Entwicklung und Ernährung niederer Tiere genau dieselben Gesetzmäßigkeiten hinsichtlich der Mineralstoffe konstatiert werden können. Worauf die beobachteten physiologischen Verschiedenheiten der Alkalimetalle beruhen, wissen wir auch nicht andeutungsweise. Da diese Stoffe als Hydroxyde in der chemisch analytischen Praxis immer zu demselben Zwecke, nämlich zur Anreicherung von Lösungen an freien OH-Ionen („alkalisch machen“) dienen, und Kalilauge und Natronlauge für solche Zwecke ganz identisch angewendet werden, kam es für die weitesten Kreise überraschend, daß K- und Na-Ionen physiologisch ungleichwertig sind: dies ist natürlich auf einseitiger Betrachtungsweise beruhend. Tatsächlich kennen wir

1) O. LOEW, Bot. Centr., Bd. LXIII, p. 163 (1895); Pflüg. Arch., Bd. C, p. 335 (1903); C. WEHMER, Ber. bot. Ges., Bd. XIV, p. 257 (1895); Beiträge zur Kenntn. einheim. Pilze, Bd. II, p. 105 (1895). — 2) S. Anni. 5, p. 723. — 3) Über Reinigung von Rubidiumsalzen: W. MUTHMANN, Ber. chem. Ges., Bd. XXVI, p. 1019 (1893). — 4) MOLLIARD u. COUPIN, Compt. rend., 1903, p. 1695. — 5) C. HERBST, Arch. f. Entwicklungsmechanik, Bd. V, p. 649 (1897).

aber auch schwerwiegende chemische Differenzen zwischen den Ionen der Alkalimetalle, und es kann darauf hingewiesen werden, daß die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen K, Cs, Rb, Na, Li sehr ungleich ist. Die Wanderungsgeschwindigkeit von K^+ ist 63,8, ziemlich gleich ist jene von Cs^+ und Rb^+ ; Na^+ wandert viel langsamer (44), noch langsamer Li^+ (34,7). Ob die darin vorhandenen Beziehungen zur physiologischen Wirksamkeit mehr als äußerliche Analogien sind, läßt sich nicht sagen. Jedenfalls aber spielt auch im Stoffwechsel des Organismus die Wanderungsgeschwindigkeit eine ebenso wichtige Rolle, wie bei Reaktionen außerhalb des Organismus. Zu untersuchen wäre aber ferner noch hinsichtlich der Kalksalze, ob nicht auch bei Schimmelpilzen unter bestimmten Bedingungen Ca^{++} -Ionen in ähnlicher Weise günstig wirken, wie es für Hefe sicherzustellen war. Voraussehen läßt sich eine günstige Wirkung des Calciums zur Bindung von allzureichlich produzierter Oxalsäure.

Von Interesse ist es zu sehen, wie lebhaft Pilze, denen einer der nötigen Grundstoffe in ihrer Nahrung nicht geboten wird, auf minimale Zusätze dieses fehlenden Stoffes reagieren. Als LOEW nur 0,0003 Proz. $MgSO_4$ zu magnesiumfreien Pilzkulturen zufügte, erreichte er bereits einen ganz ansehnlichen Effekt im Erntegewichte im Vergleich zu 0,1 Proz. $MgSO_4$ -haltigen Kulturen. BENECKE brauchte zu 100 ccm kalifreier Nährlösung nur 0,01 bis 0,02 mg KCl zuzufügen, um die Aussaat des Pilzes, welche vorher keine Entwicklung zeigte, zum Wachstum anzuregen.

COUPIN¹⁾ stellte fest, daß das Magnesium in Form aller möglichen Salze zur Resorption kommt; also daß es offenbar auf die Mg^{++} -Ionen ankommt. Ob auch andere Formen der Mg-Darreichung geeignet sind, wissen wir nicht. Derselbe Forscher versuchte ferner zahlreiche Schwefelverbindungen bei *Sterigmatocystis nigra* mit gutem Erfolge: am besten wirkte Ammonsulfat, also das Ion SO_4^{--} . Als Phosphordarreichung erwies sich wie überall die Phosphorsäure, das Anion PO_4^{---} als die geeignete Nahrung. Natriumhypophosphit wurde nicht assimiliert. Nach eigenen Erfahrungen²⁾ vermag sich *Aspergillus niger* aus oxymethansulfonsaurem Ammon mit Schwefel, aus Glycerinphosphorsäure ausgezeichnet mit Phosphorsäure aus esterartiger Bindung zu versorgen.

Zusatz von Eisensalz in sehr geringer Menge zu der Pilznährlösung war RAULIN bereits als förderlich erschienen. Doch haben späterhin CUGINI sowohl als A. MAYER und A. SCHULZ das Eisen als für die Pilze völlig entbehrlichen Stoff angesehen. Erst 1892 wurde durch MOLISCH die gegenteilige Anschauung zur Geltung gebracht, hauptsächlich auf Grund der Erfahrung, daß sich in allen Pilzen Eisen nachweisen läßt, selbst wenn sie aus möglichst eisenfreien Kulturen stammen (absolut Fe-freie Kulturen herzustellen, erwies sich als nicht erreichbar): ferner aber auch auf Grund der durch MOLISCH bestätigten Erfahrung RAULINS, daß ein Zusatz von Eisensalz das Wachstum von Pilzkulturen hervorragend fördert. Die Versuche von MOLISCH, die Eisenwirkung durch Darreichung von Mn, Co, Ni herbeizuführen, mißlingen; wenn auch einzelne Mangan- und Nickelversuche höhere Erntegewichte lieferten, so

1) H. COUPIN, Compt. rend. soc. biol., Tome LV, p. 329, 357, 406 (1903); Compt. rend., Tome CXXXVI, p. 392 (1903). Für *Sterigmatocystis versicolor*: COUPIN u. FRIEDEL, ibid., Tome CXXXVIII, p. 1118 (1904). — 2) CZAPEK, Hofmeisters Beitr. chem. Phys., Bd. II, p. 582 (1902).

zeigte doch das Ausbleiben der Conidientwicklung die Schädigung des normalen Gedeihens an. Nach den Versuchen von RAULIN kommt nun aber auch dem Zinksalz und der Kieselsäure offenbar eine analoge Bedeutung zu wie dem Eisen. Es kann sich hier um nichts anderes als um chemische Wachstums- und Entwicklungsreize handeln, deren Wirkungen sich beim Eisen wahrscheinlich mit der Erfüllung lebenswichtiger Funktionen kombinieren, so das wir das Eisen im Sinne von MOLISCH als unentbehrlichen Nährstoff ansehen. Allerdings wäre der endgiltige Beweis für diese Auffassung noch zu erbringen. Vielleicht tritt das Eisen als notwendiger Bestandteil von Nukleinsäuren (vergl. p. 64), vielleicht auch noch in anderen Formen gebunden als lebenswichtiger Bestandteil der Pilzzelle auf.

Nach KANTER¹⁾ wirkt Mangan ebenfalls als Wachstumsreiz, ohne Eisen völlig ersetzen zu können; Kupfersalze wirken analog, sind aber schon giftiger, in Co, Zn, Ni nimmt die stimulierende Wirkung begleitende Giftwirkung stufenweise zu. Es ist natürlich zu weit gegangen, wenn man mit GUSTAVSON²⁾ alle Wirkungen der Mineralstoffe als chemische Reizwirkungen ansieht; doch haben die grundlegenden Feststellungen PFEFFERS³⁾ erwiesen, wie weit verbreitet kleine Zutaten von Zink, Mangan und anderen Schwermetallsalzen, die ja in der Natur so häufig im Substrat geboten sind, als Reize wirken und in wie abwechslungsreicher Weise diese Wirkungen mit den physiologischen Einflüssen der äußeren Bedingungen in Korrelation stehen. Auf Veranlassung von PFEFFER hat RICHARDS⁴⁾ den Einfluß verschiedener Mineralstoffe auf die Trockengewichtszunahme von *Aspergillus* kritisch geprüft. Kräftige Reizmittel sind ZnSO_4 (wobei aber die Conidien lichtere Färbung aufweisen), NiSO_4 , CoSO_4 , auch NaFl und Na_2SiO_3 . Aus den Versuchsergebnissen von RICHARDS führe ich nachstehende Zahlen an.

Kontrollkultur ohne Zusatz:	335 mg.	Mit 0,008 Proz.	ZnSO_4 :	765 mg.
	275 "	" 0,130 "	FeSO_4 :	810 "
	250 "	" 0,004 "	NaFl :	405 "
	245 "	" 0,008 "	CoSO_4 :	405 "
	280 "	" 0,033 "	LiCl :	720 "
	350 "	" 0,004 "	Na_2SiO_3 :	575 "
	200 "	" 0,033 "	NiSO_4 :	785 "
	205 "	" 0,004 "	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$:	265 "
	245 "	" 0,008 "	MnCl_2 :	370 "

In Zuckerlösung erreicht man mit 0,2 Proz. FeSO_4 den besten Reizeffekt. Nickel kommt in seiner Wirkung am nächsten. Für ZnSO_4 lag das Optimum zwischen 0,002 und 0,004 Proz. Auch die Erfahrungen von H. SCHULZ⁵⁾, daß minimale Mengen Sublimat, Jod, Brom, CuSO_4 , arsenige Säure, organische Giftstoffe auf Alkoholgärung erregend einwirken, berühren teilweise einschlägige Tatsachen. Ono⁶⁾ bestimmte bei einem neuerlichen Studium dieser Verhältnisse auch die unter dem Einflusse von verschiedenen Reizstoffen verbrauchte Zuckermenge, so wie das Verhältnis zwischen verbrauchter Nahrung und dem Erntegewicht

1) P. M. KANTER, Dissert. Petersburg, 1903; Biochem. Centr., 1903, Ref. No. 1416. — 2) G. GUSTAVSON, Just bot. Jahresber., 1882, Bd. I, p. 38. — 3) PFEFFER, Jahrb. wiss. Bot., Bd. XXVIII, p. 238 (1895). — 4) RICHARDS, ibid., Bd. XXX, p. 665 (1897). — 5) H. SCHULZ, Pflüg. Arch., Bd. XLII, p. 517 (1888). — 6) N. ONO, Journ. Coll. Scienc. Imp. Un. Tokyo, Vol. XIII (I), p. 141 (1900).

[„ökonomischer Koeffizient“ KUNSTMANN und PFEFFER¹⁾]. Seine Ergebnisse bringt die nachstehende Tabelle:

% ZuSO_4 -Zusatz	Pilzernte in g	Verbraucht. Zucker g	Ökonom. Koeffiz.
.	0,262	1,594	6,1
0,0037	0,860	2,429	2,8
0,0074	0,875	2,429	2,8
0,0148	0,785	2,380	3,0
0,0297	0,773	2,340	3,0

Es wird demnach mit steigender Trockensubstanzproduktion mehr Zucker verbraucht und der ökonomische Koeffizient zeigt durch seine Größenabnahme an, daß bei gleichem Ernteergebnis der Zuckerverbrauch geringer ist: d. h. der Zucker wird besser ausgenutzt. Über die Conidienbildung von *Aspergillus niger* unter dem Einflusse anorganischer Salze sind die Angaben von YASHUDA²⁾ zu vergleichen.

In das Gebiet der chemischen Bildungsreize durch anorganische Nahrungsbestandteile zählt übrigens auch die lebhafte Bildung von Oogonien bei *Saprolegnia mixta* bei Darreichung von Kaliumphosphat 0,1–0,3 Proz. in Zuckerlösung [KLEBS³⁾]. In Leucinlösung ist NaH_2PO_4 unwirksam, in saurem Ammoniummalat aber wirksam. Auch auf die Antheridienbildung wirkt das Phosphat ein.

Erwähnung verdient endlich die Verarbeitung von arsenigsauren Salzen durch Schimmelpilze. GOSIO⁴⁾ fand zuerst, daß *Penicillium glaucum*, *Aspergillus glaucus* und *Mucor mucedo* auf Kartoffelbrei, dem auf 1000 g 0,05–0,10 g As_2O_3 zugesetzt war, einen knoblauchartig riechenden, flüchtigen Stoff produzieren, welcher offenbar ein arsenhaltiges Stoffwechselprodukt der Pilze darstellt: Vorbedingung zu dieser Erscheinung ist reichliche Darbietung von Kohlenhydraten. Sulfide des Arsens wurden nicht zersetzt, Kupferverbindungen schwer, Arsenite und Arsenate sehr leicht. Am geeignetesten zur Arsenverarbeitung erwies sich aber in späteren Versuchen GOSIOS *Penicillium brevicaulis*. Welche Arsenverbindung produziert wird, ließ sich damals noch nicht sicher eruieren; es gelang aber in dem entwickelten flüchtigen Stoff Arsen nachzuweisen. Nach Analogie der bei Tellur- und Selendarreichung von tierischen Organismen produzierten Stoffe [Tellurmethyl, Selenmethyl: CZAPEK und WEIL, HOFMEISTER⁵⁾] war es zu vermuten, daß es sich hier um ein organisches Arsin handeln könnte. Die von GOSIO herrührende „biologische Arsenprobe“ gehört zu den feinsten Reaktionen auf Arsen und ist praktisch brauchbar [ABBA, ABEL und BUTTENBERG, GALLI VALERIO und STRYZOWSKY, MARPMANN⁶⁾]. Die Einwände, welche EMMERLING⁷⁾ erhoben

1) KUNSTMANN, Dissert. Leipzig, 1895; PFEFFER, Pflanzenphysiologie, 2. Aufl., Bd. I, p. 374 (1897). — 2) A. YASHUDA, Bot. Mag. Tokyo, Vol. XIII (1899). — 3) KLEBS, Jahrb. wiss. Bot., Bd. XXXIII, p. 119 (1899). — 4) B. GOSIO, Archiv. ital. de biolog., Vol. XVIII, p. 253 (1892); Ber. chem. Ges., Bd. XXV, Ref. p. 346 (1892); Bd. XXX, p. 1024 (1897); Bot. Centr., Bd. LXXXVII, p. 131 (1901). Ferner CSAPODI, Bot. Centr., Bd. LVII, p. 101 (1894); R. MAGGIORA, Centr. Bakt. (II), Bd. XI, p. 237 (1903); P. BIGNELLI, Chem. Centr., 1900, Bd. II, p. 1067 u. 1100. — 5) CZAPEK u. WEIL, Arch. exp. Pathol. u. Pharm., Bd. XXXII, p. 451 (1893); F. HOFMEISTER, ibid., Bd. XXXIII, p. 198 (1894). — 6) F. ABBA, Centr. Bakt. (II), Bd. IV, p. 806 (1898); R. ABEL u. P. BUTTENBERG, Zeitschr. Hyg., Bd. XXXII, p. 449 (1899); B. GALLI VALERIO u. STRYZOWSKI, Chem. Centr., 1901, Bd. I, p. 63; MARPMANN, ibid., 1900, Bd. II, p. 1187. Vgl. auch W. HAUSMANN, Hofmeisters Beitr., Bd. V, p. 397 (1904) für die in Aktinien symbiontisch lebenden Algen. — 7) O. EMMERLING, Ber. chem. Ges., Bd. XXIX, p. 2728 (1896); Bd. XXX, p. 1026 (1897).

hatte, sind nicht bestätigt worden. MAASSEN¹⁾ hat gezeigt, daß sowohl Schimmelpilze als Bakterien, ganz analog Tieren, auch selenige Säure und tellurige Säure unter Formierung von knoblauchartigen flüchtigen Verbindungen verarbeiten. Es soll sich aber nicht um Tellur- und Selenmethyl, sondern um die Äthylverbindungen handeln. Die von *Penicillium brevicaula* auf Arsenitnährboden produzierte Verbindung ist nach BIGNELLI²⁾ und MAASSEN in der Tat auch Diäthylarsin $\text{AsH} \begin{matrix} \diagup \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$.

Kleine Dosen Arsen stimulieren übrigens auch das Wachstum [ORLOWSKI³⁾].

Es ist selbstverständlich nicht ausgeschlossen, daß noch andere Mineralstoffe, besonders jene, welche in Spuren weitverbreitet in der Natur vorkommen, für den Stoffwechsel der Pilze seltener oder häufiger eine Bedeutung besitzen. Insbesondere wäre an katalytische Wirkungen verschiedener Art innerhalb der Zelle zu denken. Daß Substanzspuren, z. B. von Kupfer, exquisit Wirkungen in der angedeuteten Weise entfalten, haben die wichtigen Untersuchungen von TIROFF⁴⁾ über Hemmungen der Sulfitoxydation unzweideutig erwiesen. Solche Verhältnisse sind gewiß für die Physiologie äußerst beachtenswert, doch liegen experimentelle Arbeiten über diese Frage noch nicht vor. Daß Bestandteile der mineralischen Nahrung mit wachsender Konzentration eine von der osmotischen Wirkung unabhängig steigende spezifische Wirkung auf den Pilzorganismus entfalten, zeigt uns das erwähnte, von BENECKE eruierte Verhältnis des Kalium, Rubidium, Caesium, von welchen die beiden letzteren gegenüber dem Kalium sehr deutlich in isomischen Lösungen von gewissen Konzentrationen angefangen toxische Wirkungen entfalten, besonders das Caesium, während mindestens dem Rubidium nach den vorliegenden Erfahrungen durchaus nicht jeder Wert als Alkalinahrung abgesprochen werden kann. Minder ausgesprochen dürften sich analoge Erfahrungen auch hinsichtlich anderer Aschenstoffe ergeben, und schließlich wirkt das Eisen in größeren Konzentrationen ebenfalls toxisch. Bei hohen Konzentrationen werden sich wahrscheinlich auch sonst indifferente Substanzen als hemmend erweisen, unabhängig von der rein osmotischen Wirkung. Traubenzucker und Kalisalpeter dürften aber Substanzen sein, die erst durch hohe osmotische Wirkung schädigen. Nach ESCHENHAGEN⁵⁾ wächst *Penicillium* noch auf 55 Proz. Traubenzucker oder 22 Proz. KNO_3 . KLEBS⁶⁾ sah die Sporen von *Eurotium repens* noch in 37 Proz. NaNO_3 auskeimen, und eine mit etwas Traubensaft vermischte gesättigte Salpeterlösung gestattete noch die Bildung von Conidienträgern dieses Pilzes.

Über die Gewinnung unlöslicher Mineralstoffe durch Pilze ist noch wenig bekannt. In der Natur dürften die saprophytisch und parasitisch auf organischen Substraten lebenden Pilze nicht häufig Gelegenheit haben, derartige Tätigkeiten zu entfalten. Doch ist es nicht ausgeschlossen, daß sich noch einschlägige biologische Tatsachen ergeben werden; bei den harten Kalkschalen und Gerüsten verschiedener Meeres-

1) A. MAASSEN, Arbeit. kais. Gesundheitsamt, Bd. XVIII, p. 475 (1902); B. Gosto, Accad. Lincei Atti (5), Vol. XIII (I), p. 422 (1904). — 2) P. BIGNELLI, Atti Accad. Lincei Roma (5), Vol. IX (II), p. 242 (1900). — 3) S. F. ORLOWSKI, Biochem. Centr., 1903, Ref. No. 702. — 4) TIROFF, Zeitschr. physikal. Chem., Bd. XLV, p. 641 (1903). — 5) ESCHENHAGEN, Über den Einfluß von Lösungen verschied. Konzentr. auf das Wachstum von Schimmelpilzen, Dissert. Leipzig, Stolp 1889. — 6) KLEBS, Bedingungen d. Fortpflanz. b. einigen Algen u. Pilzen, p. 464 (1896).

tiere, und selbst an Knochen könnten saprophytische Pilze lösende Wirkungen durch ihre Kohlensäureproduktion oder Produktion anderer Säuren ausüben. Es gehört aber in diese Erscheinungsgruppe auch das Eindringen der Kalkflechten in ihr Gesteinssubstrat, welches nach BACHMANN¹⁾ jedenfalls auf lösenden Wirkungen beruht, da man die Hyphen in größeren Kalkspatkristallen eingebettet findet. Die Ansicht ZUKALS²⁾, wonach es sich um nachträgliche Umhüllung der Hyphen durch Kalkinkrustationen handelt, dürfte nicht dem Sachverhalte entsprechen. Schon 1859 hat GÖPPERT³⁾ darauf aufmerksam gemacht, daß auch die Urgebirgsgesteine: Granit, Glimmerschiefer, Gneis, bewohnenden Flechtenarten (Imbricariaarten, Sphaerophoron, Biatora) ihr Substrat lockern und erweichen, und Feldspat hierbei in Kaolin übergeht. Die daneben befindlichen Gesteinspartien sind ganz hart. Auch solche Wirkungen ließen sich wohl durch Kohlensäurewirkung hinreichend erklären. Nach den Feststellungen von BACHMANN⁴⁾ vermögen Flechten auf Granitsubstrat wohl die Glimmerkristalle nach allen Richtungen zu durchwuchern, nicht aber die Quarz- und Orthoklasteile.

Sechshundfünfzigstes Kapitel: Der Mineralstoffwechsel von Samen.

§ 1.

Die Verhältnisse im reifen Samen.

Vom Samennährgewebe, dessen Funktion es ist, dem Embryo in dessen ersten Vegetationsstadien zu seinem Wachstum die nötigen Substanzen in vollständigster und passendster Art zur Verfügung zu stellen, dürfen wir voraussetzen, daß auch der Gehalt an Mineralstoffen und deren Mischung mit dieser Funktion in Beziehung steht. In der Tat treten auch hinsichtlich der Mineralstoffe der Samennährgewebe derartige Verhältnisse stark hervor, und interessante vergleichend biologische Momente, wie sie sich u. a. in der bemerkenswerten Verwandtschaft der Reserveeiweißstoffe von tierischem Dotter, der Milch und den Pflanzensamen äußern, sind in den Mengenverhältnissen der einzelnen Aschenstoffen: im Reichtum an Phosphorsäure, Kali, Magnesia, im relativ geringen Kalkgehalt etc. unverkennbar vorhanden. Die Samen sind überdies während ihrer Reifezeit keine Zielpunkte eines starken Transpirationsstroms, wie die Laubblätter, und es sind deswegen Speicherungen von bestimmten im Boden reichlich vorhandenen Mineralstoffen, wie NaCl, CaCO₃ in den Samen nur in sehr geringem Grade möglich. So tritt die Anpassung des quantitativen und qualitativen Mineralstoffgehaltes an die Bedürfnisse der embryonalen Wachstumszeit in der Regel sehr ungetrübt zutage.

Da bei den allermeisten vorliegenden Aschenanalysen von Samen praktische Interessen im Vordergrunde standen, so ist das vorhandene Analysenmaterial nicht in allen Punkten für physiologische Zwecke geeignet. Man hat meist die ganzen Samen, ganzen Karyopsen und

1) E. BACHMANN, Ber. bot. Ges., Bd. VIII, p. 141 (1890); Bd. X, p. 30 (1892). — 2) H. ZUKAL, Denkschriften math.-naturw. Klasse kais. Akad. Wien, Bd. XLVIII. — 3) GÖPPERT, 37. Jahresber. schles. Gesellsch. Breslau, 1859; Landw. Versuchst., Bd. III, p. 81. — 4) E. BACHMANN, Ber. bot. Ges., Bd. XXII, p. 101 (1904).

Schließfrüchte samt Tegumenten und Fruchtschalen zur Untersuchung gebracht, wodurch natürlich das Bild der Aschenstoffverhältnisse des Nährgewebes häufig schwer erkennbar wird. Gerade die Maximalzahlen, die für den Gesamtaschengehalt von Samen angegeben werden, sind durch derartige Umstände wenig von Wert; man hat z. B. bei *Lithospermum officinale* bis 29,3 Proz., bei *Daucus Carota* bis 8,51 Proz., *Rubia tinctorum* 7,30 Proz. und bei *Papaver* infolge der subepidermalen Oxalatschicht bis 6,04 Proz. Gesamtasche erhalten u. s. f.

Von derartigen Fällen abgesehen, stellt sich aber der Gesamtaschengehalt auch bei nicht entschälten Samen im Verhältnis zu anderen Organen recht niedrig. Die kleinsten Werte weist wohl die Karyopsis von *Oryza sativa* auf, welche im Mittel nur 0,39 Proz. Asche enthält, nach WOLFF bei einer abessinischen Reissorte sogar nur 0,21 Proz. In den meisten Fällen aber, auch bei geschälten Samen und isolierten Nährgeweben, bewegen sich die Zahlen für den Gesamtgehalt an Aschenstoffen zwischen 2 und 4 Proz. der Trockensubstanz.

Eine größere Anzahl von Analysenergebnissen für den Gesamtaschengehalt von Samen ist nachstehend tabellarisch in systematisch-botanischer Folge zusammengestellt.

	Wassergeh. Asche		
	Proz.	Proz.	
<i>Torreyia nucifera</i> , geschält	—	1,84	O. KELLNER, Jahresber. Agr.-Chem., 1886, p. 357.
<i>Pinus Cembra</i> , Kern	—	1,34	SCHUPPE, Arch. Pharm., Bd. CCXVII, p. 460 (1880).
„ <i>Laricio</i>	—	2,76	L. JAHNE, Centr. Agr.-Chem., 1881, p. 106.
<i>Pinus silvestris</i>	9,64	5,95	} JAHNE, l. c.
<i>Picea excelsa</i>	7,82	5,80	
<i>Larix decidua</i>	10,81	2,29	
<i>Cocos nucifera</i>	—	0,97	F. HAMMERBACHER, Ldw. Versuchst., Bd. XVIII, p. 472 (1875).
„ Endosperm allein	—	0,79	E. BACHOFEN, Chemik.-Ztg., Bd. XXIV, p. 16 (1900).
<i>Elaeis guineensis</i>	—	1,84	WOLFF, Aschenanalysen.
<i>Phoenix dactylifera</i>	—	0,91	GEORGES, Journ. pharm. chim. (5), Tome III, p. 632 (1881).
<i>Phytalephas macrocarpa</i>	—	2,10	F. HOLDEFLEISS, Centr. Agr.-Chem., 1880, p. 234.
<i>Zea Mays</i>	—	1,25	GRANDEAU, ibid., 1879, p. 149.
<i>Sorghum vulgare</i>	—	2,90	STORER und LEWIS, ibid., p. 73.
„ <i>tataricum</i>	—	2,76	F. FARSKY, Just bot. Jahresber., 1886, Bd. I, p. 197.
<i>Oryza sativa</i>	—	1,22	DWARS, ib., 1878, Bd. I, p. 298.
<i>Panicum miliaceum</i>	—	3,43	WOLFF, Aschenanalysen.
<i>Avena sativa</i> (Mittelzahl)	—	3,32	GRANDEAU u. LECLERC, Centr. Agr.-Chem., 1880, p. 669.
<i>Avena sativa</i> , geschält	—	2,07	} WOLFF, l. c.
<i>Triticum vulgare</i>	—	1,96	
<i>Secale cereale</i>	—	2,09	
<i>Hordeum vulgare</i>	—	1,99	

	Wassergeh. Asche		
	Proz.	Proz.	
<i>Juncus bulbosus</i>	—	2,65	Jahresber. Agr.-Chem., 1879, p. 340.
<i>Amomum Melegueta</i>	—	2,36	THRESH, Pharm. journ. Tr. 1884, p. 798.
<i>Piper nigrum</i>	—	1,17	WEIZMANN, Arch. Pharm., 1886, p. 909.
„ <i>Famechoni</i> Heck.	—	4,55	BARILLÉ, Compt. rend., Tome CXXXIV, p. 1512 (1902).
<i>Juglans regia</i>	—	2,13	} WOLFF, l. c.
<i>Alnus glutinosa</i>	—	2,08	
<i>Betula alba</i>	10,53	3,78	JAHNE, l. c.
<i>Quercus pedunculata</i>	22,83	1,73	PETERMANN, Centr. Agr.-Chem., 1878, p. 869.
<i>Castanea vesca</i>	—	2,38	} WOLFF, l. c.
<i>Fagus silvatica</i>	—	2,54	
„ <i>pennsylvanica</i>	—	3,27	LAWAL, Jahresber. Agr.-Chem. 1896, p. 306.
<i>Cannabis sativa</i>	—	5,27	WOLFF, l. c. (mit Fruchtschal.)
<i>Fagopyrum esculentum</i>	—	1,73	WOLFF, l. c.
<i>Beta vulgaris</i> , Fruchtknäuel	—	7,80	IHLÉE, Dingl. polytechn. Journ., Bd. CCXXXIV, p. 494 (1879).
<i>Chenopodium album</i>	—	4,90	G. BAUMERT u. HALPERN, Arch. Pharm., Bd. CCXXXI, p. 641 (1893).
<i>Agrostemma Githago</i>	—	11,75	ULBRICHT, Centr. Agr.-Chem., 1880, p. 34.
<i>Spergula arvensis</i>	—	0,26	LÖBE, Jahresber. Agr.-Chem., 1890, p. 443.
<i>Nymphaea alba</i>	—	2,12	} GRÜNING, Ber. chem. Ges., Bd. XVI, Ref. p. 969 (1883).
<i>Nuphar luteum</i>	—	0,89	
<i>Papaver somniferum</i>	—	6,04	WOLFF, l. c.
<i>Thlaspi arvense</i>	7,58	5,00	} Jahresber. Agr.-Chem., 1895, p. 375.
<i>Brassica glauca</i> Rxb.	5,14	3,65	
„ <i>ramosa</i>	6,14	4,55	
„ <i>dichotoma</i>	5,74	6,43	
„ <i>junceae</i>	6,16	5,32	
„ <i>nigra</i>	—	4,98	} PIESSE u. STANSELL, Pharm. J. Tr., 1880, p. 416.
<i>Sinapis alba</i>	—	4,57	
<i>Brassica Rapa</i>	—	3,95	} WOLFF, l. c.
„ <i>Napus</i>	—	3,97	
<i>Mes pilus germanica</i>	—	1,65	BERSCH, Versuchst., Bd. XLVI, p. 471 (1895).
<i>Prunus Amygdalus</i>	—	4,90	WOLFF, l. c.
„ <i>domestica</i> , Kern	—	0,40	} STORER, Centr. Agr.-Chem., Bd. XII, p. 237 (1897),
„ <i>Persica</i> „	—	0,36	
<i>Cassia occidentalis</i>	11,09	4,33	J. MÖLLER, Chem. Centr., 1880, p. 539.
<i>Ceratonia Siliqua</i> , Frucht	—	1,96—2,2	BALLAND, Chem. Centr., 1904, Bd. II, p. 553.
<i>Gleditschia glabra</i>	10,90	2,77	MOSER, Centr. Agr.-Chem., 1879, p. 388.

	Wassergeh. Asche		
	Proz.	Proz.	
<i>Lupinus angustifolius</i>	—	3,50	MERLIS, Versuchst., Bd. XLVIII, p. 419 (1897).
„ <i>luteus</i>	—	4,26	} WOLFF, l. c.
<i>Ornithopus sativus</i>	—	3,23	
<i>Trifolium pratense</i>	—	4,50	
„ <i>repens</i>	—	3,90	
<i>Arachis hypogaea</i>	—	2,2—4,2	BALLAND, Compt. rend., Tome CXXXVI, p. 934 (1903).
<i>Onobrychis sativa</i>	—	4,57	WOLFF, l. c.
<i>Cajanus indicus</i>	—	4,0—6,15	} BALLAND, l. c.
<i>Voandzeia subterranea</i>	—	3,1—3,70	
<i>Dolichos Lablab</i>	—	2,7—4,90	
<i>Soja hispida</i>	—	4,35—5,20	
<i>Butea frondosa</i>	6,62	5,14	WAEBER, Just bot. Jahresber., 1886, Bd. II, p. 341.
<i>Pisum sativum</i>	—	2,73	} WOLFF, l. c.
<i>Vicia sativa</i>	—	3,10	
„ <i>Faba</i>	—	3,63	
<i>Lathyrus sativus</i>	—	2,26	
<i>Phaseolus vulgaris</i>	—	3,22	} BALLAND, l. c.
„ <i>lunatus</i>	—	2,7—4,0	
„ <i>Mungo</i>	—	3,4—4,5	
<i>Robinia Pseudacacia</i>	11,31	4,09	JAHNE, l. c.
<i>Linum usitatissimum</i>	—	3,69	WOLFF, l. c.
„ <i>Samenschale allein</i>	—	5,78	PETERMANN, Centr. Agr.-Chem., 1877, p. 389.
<i>Citrus Aurantium</i>	—	2,88	} WOLFF, l. c.
<i>Aesculus Hippocastanum</i>	—	2,36	
<i>Vitis vinifera</i>	—	2,55	
<i>Gossypium herbaceum</i>	—	3,66	
<i>Adansonia digitata</i>	5,4	3,55	BALLAND, Chem. Centr., 1905, Bd. I, p. 460.
<i>Cola acuminata</i>	—	2,90	UFFELMANN u. BÖMER, Zeitschr. angew. Chemie, 1894, p. 710.
<i>Theobroma Cacao</i>	—	2,2—3,7	BECKURTS, Arch. Pharm., Bd. CCXXXI, p. 687 (1894).
<i>Camellia japonica</i>	—	1,92	KELLNER, Jahresb. Agr.-Chem., 1886, p. 357.
<i>Aleurites triloba</i>	—	3,52	WOLFF, l. c.
<i>Acer campestre</i>	9,74	4,49	JAHNE, l. c.
<i>Trapa natans</i>	10,41	2,78	NEUMANN, Chem.-Ztg., 1899, No. 3.
<i>Gynocardia odorata</i>	5,786	4,845	HECKEL u. SCHLAGDENHAUFFEN, Journ. pharm. chim. (5), Tome XI, p. 359 (1885).
<i>Carum carvi</i> , Frucht	—	5,33	} WOLFF, l. c.
<i>Foeniculum officinale</i> „	—	7,09	
<i>Anethum graveolens</i> „	—	6,31	
<i>Daucus Carota</i> „	—	8,51	
<i>Coriandrum sativum</i> „	—	4,76	
<i>Fraxinus excelsior</i>	8,84	2,92	JAHNE, l. c.
<i>Olea europaea</i>	—	2,80	WOLFF, l. c.

	Wassergeh. Proz.	Asche Proz.	
<i>Bassia longifolia</i>	—	2,71	VALENTA, Dingl. pol. Journ., Bd. CCLI, p. 461 (1884).
<i>Palaquium oblongifolium</i>	—	1,6	DE JONG u. TROMP DE HAAS, Chem.-Ztg., Bd. XXVIII, p. 780 (1904).
<i>Hyoscyamus niger</i>	—	2,43	WOLFF, l. c.
<i>Capsicum annuum</i>	—	3,92	BITTÓ, Versuchst., Bd. XLII, p. 369.
<i>Lallemantia iberica</i>	—	5,30	WILDT, Centr. Agr.-Chem., 1879, p. 292.
<i>Perilla ocymoides</i>	—	3,64	O. KELLNER, Jahr. Agr.-Chem., 1889, p. 357.
<i>Plantago lanceolata</i>	13,08	3,068	{ KROCKER, Centr. Agr.-Chem., 1880, p. 208.
„ <i>major</i>	8,25	5,0	
<i>Coffea arabica</i>	—	3,19	{ WOLFF, l. c.
<i>Rubia tinctorum</i>	—	7,31	
<i>Cichorium Intybus</i> , Frucht	—	6,21	{ ZANDER, Ber. chem. Ges., Bd. XIV, p. 2587 (1881).
<i>Xanthium strumarium</i> „	5,44	5,18	
<i>Helianthus annuus</i>	—	2,80	KELLNER, l. c.

Es wäre sehr erwünscht, die Aschenstoffquantitäten im Äther-, Alkohol- und Wasserextrakt der Samennährgewebe festzustellen, wodurch manche Einzelheiten bezüglich Bindungsart etc. ersichtlich würden. Doch fehlen diesbezüglich Untersuchungen ganz, mit Ausnahme einiger Feststellungen über ätherlösliche Phosphorsäure (Lecithin, vgl. Bd. I, p. 157). Aus der Tatsache, daß Kali, Eisen durchgängig erst nach Veraschen der Samennährgewebe durch die bekannten Reagentien auf die Ionen K^+ , Fe^{++} , Fe^{+++} nachweisbar sind, müssen wir schließen, daß diese Stoffe hier als komplexe Verbindungen vorliegen. Hingegen lassen sich, soviel bekannt, Ca und Mg, meist mit Hilfe der Reagentien auf Ca^{++} und Mg^{++} nachweisen, so daß wir annehmen dürfen, daß Kalk und Magnesia (ebenso auch Phosphorsäure, Schwefelsäure) in Form ihrer einfachen Ionen mindestens teilweise präformiert sind. Im übrigen sind aber auch diese Verhältnisse erst unzureichend berücksichtigt.

Embryo und Nährgewebe sind hinsichtlich ihrer Aschenstoffe erst sehr selten getrennt untersucht worden. In mehreren Fällen dürfte wohl der Gesamtaschengehalt des Embryo jenen des Nährgewebes übertreffen, ohne daß bekannt ist, woran dies liegt. Für den Embryo von *Zea Mays* fand MOSER¹⁾ 4,36 und 5,49 Proz. Asche. HOPKINS, SMITH und EAST²⁾ konstatierten im Maiskeim 9,9—10,48 Proz. Aschenstoffe, im Stärkeendosperm aber nur 0,18—0,6 Proz. Asche, in der Kleberschicht 0,92—1,74 Proz. Asche. Für den Weizenembryo gab FRANKFURT³⁾ 4,82 Proz. Aschengehalt an, und Zahlen von SIEBEL⁴⁾ wurden für den Blattkeim der Gerste zu 2,19 Proz., für den Wurzelkeim zu 3,31 und 2,84 Proz. bestimmt.

Zur Illustration der Verteilung der Gesamtasche in Samennährgeweben auf die einzelnen Bestandteile seien nachstehende Analysen angeführt.

1) J. MOSER, Jahresber. Agrik.-Chem., 1878, p. 750. — 2) HOPKINS, SMITH u. EAST, Journ. Amer. chem. soc., Vol. XXV, p. 1166 (1903). — 3) S. FRANKFURT, Landw. Versuchstat., H. XLVII, p. 449 (1896). — 4) E. SIEBEL, Just bot. Jahresber., 1890, Bd. I, p. 44

	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	SO ₃	SiO ₂	Cl
1. Avena sativa	27,96	—	7,46	10,12	1,54	47,73	—	—	—
2. Fagopyrum esculent	23,07	6,12	4,42	12,42	1,74	48,67	—	—	—
3. Pisum sativum	43,10	0,98	4,81	7,99	0,83	35,90	—	—	—
4. Linum usitatiss.	30,63	2,07	8,10	14,29	1,12	41,50	—	—	—
5. Cannabis sativa	20,28	0,78	23,64	5,70	1,00	36,46	—	—	—
6. Cocos nucifera	43,88	8,39	4,63	9,44	—	16,99	—	—	—
7. Juglans regia	31,11	2,25	8,59	13,03	1,32	43,70	—	—	—
8. Panicum miliaceum	18,23	—	1,64	14,20	0,53	40,21	1,82	—	—
9. Coix agrestis	22,04	—	2,63	13,38	4,46	36,82	4,47	—	—
10. Torreya nucifera	52,44	—	3,07	11,29	0,56	19,51	0,69	—	—
11. Camellia japonic	42,63	—	5,01	7,60	9,24	24,74	6,67	—	—
12. Arachis hypogaea	47,72	—	4,00	14,47	1,21	27,64	0,13	—	—
13. Pinus Cembra	24,16	9,35	17,40	5,13	0,682	32,11	0,98	0,31	—
14. Phytelphas macroc.	23,19	0,09	8,43	3,11	8,50	14,30	2,46	—	8,34
15. Phoenix dactylifer.	13,75	9,03	11,85	14,99	2,85	26,35	5,81	1,27	—
16. Piper nigrum	7,15	0,84	31,06	11,64	1,86	30,75	3,76	1,46	0,9
17. Sinapis alba	24,98	0,21	15,79	9,58	1,38	38,48	8,28	1,17	0,12
18. Brassica nigra	23,59	0,38	14,95	11,06	1,16	40,99	6,12	1,55	0,16
19. Beta vulgaris	32,93	4,97	13,44	3,91	3,86	—	—	—	4,19
20. Glycine hispida	45,02	.	8,92	8,19	—	29,13	1,37	—	0,75
21. Cola acuminata	54,96	.	.	8,54	1,38	14,62	8,50	1,07	1,30
22. Aesculus Hippocast.	61,05	.	4,77	5,85	.	25,50	1,93	0,19	0,71
23. Bassia longifolia	56,68	.	0,64	.	2,01	15,47	6,81	.	.

Analysen 1—7 sind den Zusammenstellungen von WOLFF entnommen; 8—12 stammen von KELLNER¹⁾, 13 von LEHMANN²⁾, 14 von HOLDEFLEISS³⁾, 15 von GEORGES⁴⁾, 16 von RÖTTGER⁵⁾, 17 und 18 von PIESSE und STANSELL⁶⁾, 19 von IHLÉE⁷⁾, 20 von PELLET⁸⁾, 21 von CHODAT und CHUIT⁹⁾, 22 von HANAMANN¹⁰⁾ und 23 von VALENTA¹¹⁾.

Daß das Bild der Zusammensetzung der Samennährgewebsasche tatsächlich mit der Zusammensetzung der Asche embryonaler und junger Gewebe übereinstimmt, zeigt der Vergleich mit nachstehenden Analyseergebnissen.

	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	SO ₃	SiO ₂	Cl
Weizenkeimlinge:									
Radicula	43,23	12,27	0,75	4,05	0,43	29,12	0,29	8,75	0,99
„ Plumula	48,38	.	0,58	5,93	0,38	41,01	.	2,35	0,15
Brasicakeiml. Plumula	15,44	.	9,24	11,54	1,30	38,67	23,81	.	.
„ Radicula	36,80	.	6,13	8,13	6,13	26,53	16,27	.	.
Trifolium pratense, ganz jung	36,06	2,27	28,13	9,28	1,69	12,13	2,21	.	.
Blumenkohl	44,36	5,89	5,58	3,66	1,02	20,22	13,01	.	.
Cynara Scolymus	24,04	7,41	9,56	4,14	2,51	38,46	5,18	.	.
Asparagussprosse	24,04	17,08	10,85	4,32	3,38	18,57	6,18	.	.
Kuhmilch	24,08	6,05	23,17	2,63	0,44	27,98	1,26	.	.
Neugeborenes Säugetier	9,81	7,48	34,98	1,77	0,27	40,67	.	.	.

1) O. KELLNER, Jahresber. Agrik.-Chem., 1886, p. 65. — 2) E. LEHMANN, Just bot. Jahresber., 1890, Bd. I, p. 90. — 3) F. HOLDEFLEISS, Centr. Agrik.-Chem., 1880, p. 234. — 4) GEORGES, Journ. pharm. chim. (5), Tome III, p. 632 (1881). — 5) H. RÖTTGER, Arch. Hyg., 1896, p. 183. — 6) C. H. PIESSE u. L. STANSELL, Pharm. journ. Tr. (3), Vol. XI, p. 416 (1880). — 7) IHLÉE, Dingl. polytechn. Journ., Bd. CCXXXIV, p. 444 (1879). — 8) H. PELLET, Compt. rend., Tome XC, p. 1177 (1880). — 9) CHODAT u. PH. CHUIT, Archiv. scienc. phys. et natur. Genève, 1888, p. 497. — 10) HANAMANN, Just bot. Jahresber., 1885, Bd. I, p. 75. — 11) E. VALENTA, Dingl. polytechn. Journ., Bd. CCLII, p. 461 (1884).

SCHICHOWSKY¹⁾ verglich beim Mais die Aschenstoffe von Hülle, Endosperm und Embryo und erhielt folgende Zahlen:

	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	SO ₃	SiO ₂	Cl	Gesamtasche
Hülle	30,08	1,95	2,3	10,5	2,34	23,3	23,5	5,5	.	0,29
Endosperm	37,31	.	0,06	8,5	1,41	36,4	14,4	1,4	.	0,78
Embryo	23,57	.	7,9	6,6	0,54	41,8	19,4	0,2	.	2,22

Hinsichtlich des Kaligehaltes der Samen ist zu sagen, daß derselbe meist 20—50 Proz. der Gesamtasche beträgt, manchmal auch 60 Proz. der Gesamtasche überschreitet, und nur selten bis unter 12 Proz. der Asche des Nährgewebes herabgeht. Beziehungen zwischen der Art der im Nährgewebe aufgestapelten organischen Reservestoffe (Fett, Stärke, Reservezellulose, Eiweißstoffe) und der Quantität des vorhandenen Kali ergeben sich anscheinend nicht. Nach einigen bei WOLFF angeführten Daten scheint es möglich zu sein, durch reichliche Kalidüngung den Kaligehalt der Samen um ein geringes zu steigern (l. c. p. 10, 52); so enthielten mit Holzasche gedüngte Sommerweizenpflanzen in den Samen 36,29 Proz. K₂O (ungedüngt: 32,71 Proz.), desgleichen steigerte Holzaschedüngung bei *Vicia Faba* den Kaligehalt der Samen von 45,52 auf 46,76 Proz. der Reinasche.

Der Natrongehalt der Samen ist in der Regel klein, sehr oft weniger als 1 Proz. oder zwischen 1 und 2 Proz. der Reinasche. Einige Analysenbeispiele von höherem Natrongehalt betreffen Zuckerhirse (8,35 Proz.), Buchweizen (6,12 Proz.), Futterwicke (7,86 Proz.), Futterrunkelrübe (17,38 Proz.), Zuckerrübe (9,19 Proz.), *Cichorium Intybus* (8,40 Proz.), *Gossypium* (8,75 Proz.), *Cocos* (8,39 Proz.), *Fagus silvatica* (9,94 Proz.) u. a. Höherer Chlorgehalt ging nicht in allen diesen Fällen dem Natrongehalt parallel. Von typischen Halophyten ist der NaCl-Gehalt des Samennährgewebes wohl noch nicht ausreichend festgestellt worden.

Kalk ist im Gegensatz zum Kali im Samennährgewebe ein nicht unerheblichen Schwankungen ausgesetzter Aschenbestandteil. Die vielen Analysen, welche sich auf die ganzen nicht entschälten Samen beziehen, geben infolge des häufig sehr hohen Kalkgehaltes der Tegumente in der Regel kein richtiges Bild vom Kalkgehalte des Nährgewebes. Noch mehr gilt dies in jenen Fällen, wo Fruchtschalen mitanalysiert wurden. So erhielt HORNBERGER²⁾ für die ganzen Früchtchen von *Lithospermum officinale* 59,01 Proz. der Reinasche an CaO; hier brausen die Fruchthüllen infolge ihres hohen Gehaltes an CaCO₃ bei Benetzen mit Säure stark auf. Infolge ähnlicher Sachlage ergaben sich hohe CaO-Zahlen für *Onobrychis* (31,58 Proz.), *Daucus* (38,84 Proz.), *Papaver* (35,36 Proz.), *Alnus* (30,22 Proz.) u. a. Der in rein isoliertem Samennährgewebe vorkommenden Kalkmenge dürfte ein Gehalt der Reinasche an CaO von 2—10 Proz. in den meisten Fällen entsprechen. Ob ein kalkreiches Substrat auf den Kalkgehalt des Samennährgewebes Einfluß nimmt, vermag ich aus den vorliegenden Untersuchungsdaten nicht zu ersehen.

Dem Werke von WOLFF sei eine Tabelle bezüglich der quantitativen Schwankungen von Kali und Kalk in Prozenten der Gesamtreinasche entnommen, welcher ich die Größe der Schwankung, ausgedrückt in Prozenten der Maximalzahlen, beifüge.

1) J. SCHICHOWSKY, Arbeit. Petersburg. Naturforsch.-Ges., Bd. XIV, p. 1 (1883). — 2) R. HORNBERGER, Lieb. Ann., Bd. CLXXVI, p. 85 (1875).

	K ₂ O	CaO	Schwankung. von K ₂ O	Schwankung. von CaO
<i>Triticum vulgare</i>	41,1—23,2	8,2— 0,9	43,5	89,0
<i>Secale cereale</i>	37,5—27,8	6,3— 1,3	25,8	79,4
<i>Hordeum vulgare</i>	32,2—11,4	5,6— 1,2	64,6	78,6
<i>Avena sativa</i>	26,2—12,6	8,4— 1,3	51,9	84,5
<i>Zea Mays</i>	38,1—24,3	3,8— 0,6	36,2	84,2
<i>Pisum sativum</i>	51,8—35,8	7,9— 1,8	30,8	77,2
<i>Phaseolus vulgaris</i>	51,9—37,3	13,4— 1,2	28,1	91,0
<i>Vicia Faba</i>	47,4—32,6	8,9— 2,9	31,2	67,1
<i>Lupinus luteus</i>	33,7—27,5	9,9— 6,4	18,4	35,3
<i>Trifolium pratense</i>	38,5—31,4	7,9— 4,9	18,4	38,0
<i>Brassica Rapa</i>	29,5—21,3	17,3—10,4	27,8	40,0
<i>Linum usitatissimum</i>	36,0—27,1	9,5— 6,6	24,7	30,5
<i>Gossypium herbaceum</i>	36,8—27,0	10,9— 3,0	26,6	72,5

Allerdings wäre eine nähere Feststellung dieser Verhältnisse noch an isolierten Nährgeweben und Embryonen erwünscht.

Daß eine kalkreiche Düngung den Kalkgehalt der Samennähr-
gewebe erhöhen kann, ist einer Reihe von Analysen zu entnehmen, die
bei WOLFF zusammengestellt sind. So enthielten 100 Teile Reinasche
bei Winterweizen ungedüngt 3,0 Proz. CaO, Kalksuperphosphatdüngung:
3,18 Proz.; Knochenaschedüngung: 4,04 Proz.; Winterroggen ungedüngt:
2,02—3,81 Proz., Ätzkalkdüngung: 2,19 Proz., phosphorsaurer Kalk:
5,51 Proz.; Hafer ungedüngt: 2,87 Proz., Ätzkalk: 4,62 Proz., Kalk-
phosphat: 5,48 Proz.; Lupine ungedüngt: 6,40 Proz., Ätzkalk: 6,63 Proz.,
Kalkphosphat: 6,69 Proz.; Faba ungedüngt: 2,90 Proz., Kalkkarbonat:
3,03 Proz. Natürlich wird hierbei die Art der Gesamtmischung des
Mineraldüngers, nicht der Kalkgehalt desselben allein eine Rolle spielen.
Die näheren Verhältnisse sind hier noch nicht studiert. Beziehungen
zur Art der gespeicherten organischen Reservematerialien des Nähr-
gewebes treten auch beim Kalk nicht hervor.

Der Magnesiagehalt des Nährgewebes scheint hingegen der-
artige Beziehungen aufzuweisen, indem die reichlich Fett führenden
Samennährgewebe durchschnittlich mehr Magnesia zu enthalten pflegen,
als Stärke oder Reservecellulose speichernde Nährgewebe. Einige An-
haltspunkte mag folgende Zusammenstellung liefern:

Stärkespeichernd Proz.	Fettspeichernd Proz.	Reservecellulose führend Proz.
Getreidearten 11,0	<i>Brassica Rapa</i> 11,80	<i>Coffea arabica</i> 9,69 MgO
<i>Zea Mays</i> 15,52	„ <i>Napus</i> 13,43	<i>Phytelephas</i> 3,11 „
<i>Fagopyrum</i> 12,42	<i>Papaver</i> 9,49	
<i>Pisum</i> 7,99	<i>Linum</i> 14,29	
<i>Phaseolus</i> 7,62	<i>Gossypium</i> 16,63	
<i>Aesculus</i> 0,50	<i>Cannabis</i> 5,70	
<i>Castanea</i> 7,47	<i>Theobroma</i> 11,06	
<i>Quercus</i> 5,29	<i>Cocos</i> 9,44	
	<i>Aleurites</i> 15,13	
	<i>Juglans</i> 13,03	
	<i>Abies pectinata</i> 16,77	
	<i>Amygdalus</i> 17,66	
Durchschnitt 8,47	12,87	6,4 MgO

Allerdings wäre auch hier eine Kontrolle durch Untersuchung reiner isolierter Nährgewebe noch sehr erwünscht. Man darf angesichts dieser Tatsache wohl daran denken, daß bei den Fettnährgeweben reichlich Magnesiumsalze von Phytovitellinen in den Aleuronkörnern vorzukommen pflegen¹⁾.

Die Samennährgewebe gehören zu den Mg-reichsten Pflanzenorganen und übertreffen an Magnesiumgehalt in der Regel die assimilierenden grünen Teile. Meist findet man 10—15 Proz. MgO in der Reinasche, auch 15—17 Proz. MgO ist nicht selten, 21,03 Proz. MgO in der Asche von Hyoscyamussamen ist jedoch schon eine abnorm hohe Zahl. Von den in der Literatur angeführten niederen Zahlen für MgO in Samen sind die meisten dadurch bedingt, daß Tegumente und Fruchtschalen mitanalysiert wurden. Auffallend niedrig ist der MgO-Gehalt des Roßkastaniensamens mit 0,5 Proz. angegeben. Die Schwankungen im Magnesiumgehalt sind nicht eben hohe. Daten hierüber finden sich bei WOLFF l. c. angeführt und beziehen sich auf dieselben Pflanzen wie oben. Sie sind in der nachstehenden Tabelle bei den Schwankungen des Eisengehaltes vergleichsweise mitangeführt.

Der Eisengehalt der Samennährgewebe ist meist ganz gering und überdies sehr bedeutenden Schwankungen ausgesetzt, häufig bis unter 0,1 Proz. der Reinasche sinkend und dann unter die Fehlergrenzen der analytischen Bestimmungsmethoden fallend. Im allgemeinen ist dies bei Assimilations- und Achsenorganen nicht der Fall, woselbst auch der Eisengehalt durchschnittlich ein höherer ist. Wie die nachfolgenden Zahlen zeigen, kann ein Fe_2O_3 -Gehalt der Samenrasche von 2 Proz. zu den hohen Werten gerechnet werden.

	Proz.		Proz.		Proz.
Triticum	1,28	Fe_2O_3	Onobrychis	1,59	Fe_2O_3
Secale	1,24	"	Ornithopus	0,52	"
Hordeum	1,19	"	Beta	0,46	"
Avena	1,54	"	"	0,37	"
Zea	0,76	"	Daucus	0,99	"
Panicum	1,08	"	Cichorium	0,88	"
Sorghum	1,87	"	Brassica	1,97	"
Fagopyrum	1,74	"	"	1,56	"
Pisum	0,83	"	"	0,48	"
Faba	0,46	"	Sinapis	0,99	"
Phaseolus	0,32	"	Papaver	0,43	"
Soja	Spur	"	Linum	1,12	"
Lupinus	0,71	"	Gossypium	1,95	"
Vicia	1,27	"	Cannabis	1,00	"
Lathyrus	0,49	"	Carum	3,57	"
Trifolium			Coriandrum	1,18	"
prat.	1,70	"	Foeniculum	2,12	"
Trifolium			Anethum	1,96	"
rep.	1,90	"	Rubia	1,87	"
			Vitis	0,37	Fe_2O_3
			Coffea	0,65	"
			Theobroma	0,03	"
			Cocos	Spur	"
			Aleurites	Spur	"
			Juglans	1,32	"
			Aesculus	Spur	"
			Castanea	0,14	"
			Quercus	1,01	"
			Alnus	2,91	"
			Fagus	2,66	"
			Pinus	3,01	"
			Abies	1,31	"
			Amygdalus	0,55	"
			Lithos-		
			permum	0,28	"
			Hyoscyamus	2,02	"

Das Mitanalysieren von Samenschalen und Fruchthüllen bedingt, wie das Beispiel von Lithospermum u. a. zeigt, nicht immer ein Ansteigen des Eisengehaltes. Doch ist für mehrere Fälle ein Eisengehalt der Samenschalen speziell nachgewiesen, von JOHNSTONE²⁾ für Brassica

1) Hierzu S. POSTERNAK, Compt. r., Tome CXL, p. 323 (1905). — 2) JOHNSTONE, Nature, Vol. XXXIX, p. 15 (1889).

Napus, von PATEIN¹⁾ für *Abrus precatorius* u. a. m. Der hohe Gehalt alter Fruchthüllen von *Trapa natans* [nach THOMS²⁾ 67,82 Proz. Fe_2O_3] wird durch Eisenspeicherung der stark gerbsäurehaltigen Schalengewebe aus dem Wasser erklärt; frische Fruchtschalen enthalten nur 1,34 Proz. und frische Samen nur 1,32 Proz. Fe_2O_3 , also kaum mehr als viele andere Pflanzensamen. Ob die Angabe von GASPARIN³⁾, daß beim Weizenkorn der Eisengehalt bis 20 Proz. der Reinsache ansteigen kann, durch Tatsachen begründet ist, müßte erst bestätigt werden. Zur Illustration der Schwankungen im Eisengehalte von Nährgeweben möge nachstehende Zahlentabelle nach WOLFF dienen. Derselben ist leicht zu entnehmen, daß die Schwankungen ganz bedeutend sind. Deswegen erscheint es auch kaum wahrscheinlich, daß in jenen Fällen, in denen 1 Proz. und mehr Fe_2O_3 in der Asche konstatiert wurde, der gesamten Eisenmenge eine wichtige Rolle in der stofflichen Zusammensetzung des Nährgewebskörpers zukommt. Ein geringer Teil des vorhandenen Eisens dürfte in Nukleinsäuren gepaart vorkommen. Im übrigen ist über Bindungsart und Bedeutung des Eisens in Samennährgeweben wenig bekannt.

	Fe_2O_3	MgO	Schwankungen von		
	Proz.	Proz.	Fe_2O_3 Proz.	MgO Proz.	P_2O_5 Proz.
Winterweizen	3,0—0,1	9,1—16,3	98,92	44,17	27,0
Sommerweizen	0,6—0,3	10,4—13,6	—	—	—
Winterroggen	3,4—0,2	9,4—15,4	94,11	38,96	21,76
Sommergerste	4,7—0,0	5,0—12,7	100,0	60,63	43,47
Hafer	9,1—0,0	4,5—10,8	100,0	58,33	55,55
Mais	2,0—0,0	12,1—18,1	100,0	33,15	29,98
Erbse	3,8—0,0	3,7—13,0	100,0	71,53	40,99
Ackerbohne	1,1—0,0	5,3—9,9	100,0	46,46	39,56
Lupine	2,1—0,0	8,5—17,3	100,0	50,86	22,34
Rotklee	2,5—0,7	12,1—13,5	72,0	10,37	25,11
Kohlraps	3,3—0,6	6,6—15,6	81,81	57,69	25,05
Lein	2,0—0,4	10,0—18,1	80,0	44,75	19,46
Baumwolle	2,7—0,0	10,6—20,0	100,0	47,00	28,49

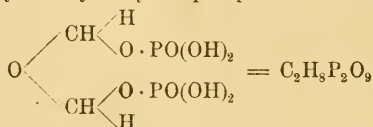
Der hohe Gehalt an Phosphorsäure ist für die Asche von Samennährgeweben ebenso charakteristisch wie der hohe Kaligehalt. Gar nicht selten beträgt die Hälfte der Gesamtreinasse Phosphorsäure, und auf 25 Proz. geht der P_2O_5 -Gehalt der Samenasse selten herunter. Dort, wo phosphorsäurearme Samentegumente oder Fruchthüllen mitanalysiert wurden, sind natürlich die Zahlen entsprechend niedriger; so aufzufassen sind die Analysenergebnisse für Beta (15,5—16,6 Proz. P_2O_5), Daucus (15,76 Proz.), Rubia (8,23 Proz.), Lithospermum (2,17 Proz.) u. a. Die Schwankungen im Phosphorsäuregehalt bei einer bestimmten Samenart sind relativ nicht bedeutend, wie aus der obenstehenden Tabelle zu ersehen ist. Die Samennährgewebe enthalten demnach ebensoviel Gesamtphosphorsäure wie embryonale Gewebe, und übertreffen alle ausgewachsenen Pflanzenorgane an P_2O_5 -Gehalt. Die Art der gespeicherten organischen Reservematerialien: Fett, Stärke, spielt anscheinend bezüglich der Quantität der Gesamt- P_2O_5 keine Rolle, und der Phosphorsäuregehalt von Stärke- und Fett Nährgeweben ist gleich hoch. Auch mit dem Eiweißgehalte ergibt sich keine quantitative Beziehung des Gehaltes

1) PATEIN, Journ. pharm. chim. (5), Tome IX, p. 468 (1884). — 2) G. THOMS, Landw. Versuchstat., 1898, No. 9; P. NEUMANN, Chemik.-Ztg., 1899, p. 22. — 3) GASPARIN, Just bot. Jahresber., 1876, Bd. II, p. 889.

an Phosphorsäure; die proteinarmen Gramineenendosperme enthalten ungefähr ebensoviel Gesamtphosphorsäure wie die eiweißreichen Samen-nährgewebe von *Lupinus*, *Phaseolus*, *Gossypium*, *Amygdalus*.

Über die Bindungsweise der Phosphorsäure ist etwas mehr bekannt, als hinsichtlich der Verhältnisse anderer Aschenstoffe der Nährgewebe. Mittels Magnesiamischung kann man in allen Nährgeweben sehr geringe Mengen von Phosphorsäure (PO_4 -Ionen) nachweisen [SCHIMPER, IWANOFF¹⁾]. SCHULZE und CASTORO²⁾ konnten citratlösliche Phosphorsäure mit Magnesiamixtur bei einer Reihe von Samen-nährgeweben gar nicht ausfällen, bei *Cembrasamen* in sehr unbedeutender Menge. Daher ist mindestens der größte Anteil der Phosphorsäure im ruhenden Samen in komplexer Form zugegen, als gepaarte organische Phosphorsäure und in anderen Bindungsarten. Hierher gehört 1. die Glycerinphosphorsäure, welche als Baustein der Lecithine eine wichtige physiologische Rolle spielt. Damit fällt wesentlich der ätherlösliche Anteil der Phosphorsäure im Nährgewebe zusammen; 2. die Proteinphosphorsäure, wozu zunächst die aus Phytovitellinen abspaltbare Phosphorsäure gehört. Quantitative Bestimmungen der in Reserveproteiden gebundenen Phosphorsäure besitzen wir derzeit noch nicht; es dürfte ein erheblicher Anteil der Gesamtphosphorsäure hierher gehören. Mit Magnesiamischung direkt nachweisbar ist dieser Teil der Phosphorsäure nicht. Ferner ist die aus Nukleoproteiden respektive Nukleinen oder Nukleinsäuren abspaltbare Phosphorsäure zu nennen. Einige Anhaltspunkte zur Beurteilung der Nukleinphosphorsäurequantität gewährt die Phosphorsäurebestimmung im unverdaulichen Eiweiß des Nährgewebes, während man aus dem Phosphorgehalt des verdaulichen Eiweißanteils auf die Menge der Vitellinphosphorsäure schließen mag.

Aus den Samen von *Brassica nigra*, später auch aus anderen Samen, isolierten PALLADIN³⁾, sowie SCHULZE und WINTERSTEIN⁴⁾ eine stark phosphorhaltige organische Substanz, welche nach WINTERSTEIN bei der Einwirkung von Salzsäure Inosit liefert. Diese Substanz scheint nun mit der durch POSTERNAK⁵⁾ aus Samen und Laubblättern gewonnenen Anhydro-Oxymethylendiphosphorsäure oder Phytin:



identisch zu sein, welche nach POSTERNAK beim Kochen mit Salzsäure ebenfalls Inosit gibt, wahrscheinlich durch Kondensation der Gruppen CH_2O . Diese gepaarte Phosphorsäure findet sich in den Samen als Calcium- und Magnesiumsalz. Nach PATTEN und HART⁶⁾ soll in

1) SCHIMPER, Flora 1890, p. 207; L. IWANOFF, Jahrb. wiss. Bot., Bd. XXXVI, p. 361 (1901). — 2) E. SCHULZE u. N. CASTORO, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XLI, p. 479 (1904). Vorkommen von Nukleon in Pflanzen: E. CAVAZZANI, Centr. Physiol., Bd. XVIII, p. 666 u. 675 (1904); CAVAZZANI u. MANICARDI, Biochem. Centr., Bd. III, Rf. No. 1500 (1905). — 3) PALLADIN, Zeitschr. Biol., Bd. XXXI, p. 199 (1895). — 4) E. SCHULZE u. WINTERSTEIN, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXII, p. 90; Landw. Versuchstat., Bd. LV, p. 278; WINTERSTEIN, Ber. chem. Ges., Bd. XXX, p. 2299 (1897); SCHULZE u. WINTERSTEIN, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XI, p. 120 (1903). — 5) S. POSTERNAK, Compt. rend., Tome CXXXVII, p. 202, 337, 439 (1903); Rév. gén. Bot., Tome XII, p. 5 (1900). In Aleuronkörnern: POSTERNAK, Compt. r., Tome CXL, p. 323 (1905). — 6) A. PATTEN u. E. B. HART, Amer. chem. journ., Vol. XXXI, p. 564 (1904).

Weizenkleie sogar der größere Teil des Phosphors als Anhydrooxymethylendiphosphorsäure, in Form der Mg-, Ca- und K-Salze zugegen sein. Diese Salze sind wasserlöslich. Die freie Säure, welche von POSTERNAK dargestellt wurde, stellt eine visköse, mit Wasser und Alkohol in jedem Verhältnis mischbare Flüssigkeit dar. Vielleicht bildet diese komplexe Phosphorsäure einen allgemein verbreiteten und wichtigen Bestandteil der Samennährgewebe und anderer Organe.

Phosphorreiche Düngung vermag wohl den Phosphorsäuregehalt des Samennährgewebes etwas zu vermehren, jedoch sind die Differenzen in den bei WOLFF zusammengestellten Analysen ohne und mit starker Phosphorsäurezufuhr nur gering.

Die Verhältnisse des Schwefelgehaltes der Samennährgewebe sind noch mangelhaft bekannt, und selbst die gewöhnlich benützte Methode der Bestimmung des Gesamtschwefels als Schwefelsäure in der Reinasche ist in vielen Fällen von größeren Verlusten nicht frei. Meist wurde 1—1,5 Proz. Schwefeltrioxyd für die Reinasche angegeben, doch sind die Schwankungen, wie die Zusammenstellungen bei WOLFF zeigen, sehr beträchtlich, und daß, wie dort angeführt ist, der Schwefelgehalt der Samenmasse öfters bis Null sinkt, ist eine Tatsache, welche die Mangelhaftigkeit der Methoden illustriert. Bei Cruciferensamen ist der Schwefelgehalt infolge des Gehaltes an Senfölglykosen ein höherer: bis 7,16 Proz.; hier handelt es sich um reichliche Anwesenheit von gepaarter Schwefelsäure. In anderen Fällen sind es Rhodanate und andere Schwefelverbindungen, welche den S-Gehalt des Nährgewebes erhöhen. Der größte Teil des in Nährgeweben vorgefundenen Schwefels dürfte wohl den Eiweißsubstanzen angehören, womit die Erfahrung übereinstimmt, daß proteinarme Samen weniger Schwefel als proteinreiche Nährgewebe zu enthalten pflegen. So ist nach den bei WOLFF angeführten Aschenanalysen der Schwefelgehalt (als SO_3 berechnet) bei:

a) proteinarm			b) proteinreich		
		Proz.			Proz.
Winterweizen	0,39		Pisum	3,42	
Sommerweizen	1,32	"	Faba	3,39	"
Winterroggen	1,28	"	Lupinus	8,57	"
Sommergerste	1,80	"	Linum	2,34	"
Hafer	1,78	"	Gossypium	2,16	"
Mais	0,78	"	Vitis	3,48	"
Buchweizen	2,11	"	Helianthus	2,34	"
Aesculus	1,42	"	Cocos	5,09	"

Doch erleidet diese Regel zahlreiche Ausnahmen: Amygdalus, trotz Proteinreichtum 0,37 Proz. SO_3 , Papaver 1,92 Proz. u.s.f. Ob dies auf Nichtabtrennung der Samenhüllen, Embryonen etc. beruht, oder auf methodischen Mängeln, läßt sich nicht sagen. Es ließen sich übrigens auch, wie GOLLA¹⁾ für verschiedene embryonale Gewebe gezeigt hat, auch mikrochemische Reaktionen zur Untersuchung schwefelhaltiger Verbindungen in Nährgeweben verwenden. Von derartigen Reaktionen kommen in Betracht die Nitroprussidnatrium-KOH-Probe, Erwärmen mit alkalischer Bleilösung, eventuell auch die Reaktionen mit CuSO_4 und KOH (STER) und die Eisenchloridprobe (BAUMANN'S Reaktion auf cysteinartige Schwefelverbindungen.)

1) G. GOLLA, Malpighia, Vol. XVI (1902); Biochem. Centr., 1903, Ref. No. 1413.

Kieselsäure ist ein regelmäßiger Befund in der Asche von Nährgeweben, auch nach vollständiger Beseitigung kieselsäurereicher Samenbestandteile; die vorhandenen Analysen geben allerdings infolge der Beimengung der letzteren höhere SiO_2 -Werte an. Für dünnsschalige Samen oder entschälte Objekte seien nachstehende Werte für den SiO_2 -Gehalt der Nährgewebasche angeführt (nach WOLFF, l. c., Bd. II, p. 123).

Avena	1,16 Proz.	Papaver	1,24 Proz.,	Theobroma	1,51 Proz.
Fagopyrum	0,23 „	Gossypium	0,31 „	Cocos	0,50 „
Pisum	0,91 „	Vitis	1,04 „	Juglans	Spur
Lupinus	0,33 „	Coffea	0,54 „	Aesculus	0,18 „
Castanea	1,54 „	Quercus	1,07 „	Fagus	1,87 „

Die Schwankungen im Kieselsäuregehalte gehen herab bis zu unbestimmbaren Spuren. Über die Bindungsart der Kieselsäure und über die biochemische Bedeutung ihres regelmäßigen Vorkommens ist nichts bekannt.

Der Chlorgehalt der Asche von Samennährgeweben übersteigt selten 2 Proz. der Reinasche; er beträgt mit großen Schwankungen bis zum Nullwert der gewöhnlichen Analysen meist 0,5—1,5 Proz. Häufig, jedoch nicht immer, ist mit höherem Chlorgehalt ein höherer Natrongehalt der Asche gefunden worden, wie aus den nachfolgenden Zahlenwerten ersehen werden mag.

	Cl Proz.	Na_2O Proz.		Cl Proz.	Na_2O Proz.
Winterweizen	0,32	2,7	Pisum sativum	1,59	0,98
Winterroggen	0,48	1,47	Phaseolus vulg.	1,78	1,06
Sommergerste	1,02	2,39	Glycine hispida	0,27	0,98
Hafer	0,26	Spur	Lupinus luteus	0,77	0,91
Zea Mays	0,91	1,10	Vicia sativa	2,71	7,86
Panicum miliac.	0,49	1,30	Lathyrus sativus	1,52	1,34
Sorghum saccharat.	0,07	8,35	Trifolium pratense	1,23	0,95
Fagopyrum escul.	1,30	6,12	„ repens	1,50	0,50
Beta vulgaris	10,79	15,58	Onobrychis sativ.	1,21	2,74
„ Zuckerrübe	4,14	9,19	Ornithopus sativ.	5,98	7,73
Daucus Carota	3,75	4,72	Carum carvi	3,10	6,54
Cichorium Intyb.	0,91	8,40	Coriandrum sativ.	2,51	1,28
Brassica Rapa	Spur	1,24	Foeniculum offic.	3,41	2,38
„ Napus	0,16	1,23	Anethum graveol.	4,88	2,11
Sinapis alba	0,53	5,34	Rubia tinctorum	6,19	6,00
Papaver	4,58	1,03	Vitis vinifera	0,27	2,12
Linum	0,16	2,07	Coffea arabica	0,91	1,64
Gossypium	1,62	8,75	Theobroma	0,85	2,26
Cannabis	0,08	0,78	Cocos nucifera	13,42	8,39
Juglans regia	Spur	2,25	Aesculus hippocast.	6,30	Spur
Castanea vesca	0,52	7,12	Pinus silvestris	Spur	1,26
Quercus	1,76	0,63	Abies pectinata	0,35	7,06
Fagus silvatica	0,52	9,94	Amygdalus	Spur	0,23
Hyoscyamus	0,32	5,69	Helianthus annuus	2,42	7,41

Erwünscht wäre es, typische Halophyten in größerer Zahl auf Chlorgehalt des Samennährgewebes zu prüfen. In dieser Hinsicht ist von Interesse der hohe Chlorgehalt im Endosperm der Seestrand bewohnenden Cocospalme.

In den Versuchen von ASCHOFF¹⁾ war in den Samen von *Phaseolus multiflorus* und *vulgaris* vom Gesamtchlor in Prozenten enthalten:

	<i>Phaseol. multiflorus</i>	<i>Phas. vulg.</i>
In den Kotyledonen ohne Testa	44,36 Proz.	26,17 Proz.
Im Rumpf der Keimlinge	4,92 "	10,54 "
Im Anquellwasser	31,83 "	5,49 "
In der Testa	18,89 "	58,22 "

Phaseolus multiflorus enthielt 0,7 g Cl auf 50 g Asche und 752 g Samentrockensubstanz, *Ph. vulgaris* 0,9 g Cl auf 20 g Asche und 408 g Samentrockensubstanz, *Zea Mays* 0,8 g Chlor auf 35 g Asche und 289 g Samentrockensubstanz. Da auch sonst die Physiologie des Chlors weit davon entfernt ist abgeschlossen zu sein, so läßt sich auch bezüglich der Bedeutung des Chlorgehaltes der Samennährgewebe kaum etwas Sicheres sagen. Die derzeit meist verbreitete Ansicht, daß eine wesentliche Bedeutung des Chlors im Stoffwechsel nicht anzunehmen sei, möchte ich nicht ohne gewisse Vorbehalte hinnehmen.

Von sonstigen Aschenbestandteilen der Samennährgewebe sind Tonerde und Mangan in kleinen Quantitäten als sehr verbreitete Befunde zu erwähnen. YOSHIDA²⁾ wies Tonerde in einer Reihe von Objekten quantitativ nach. Er fand bei:

	Asche in Prozenten der Trockensubstanz	darin in Prozenten der Asche an Al_2O_3
<i>Glycine hispida</i> , ganze Samen	—	0,053 Proz.
Kotyledonen	4,22 Proz.	0,00 "
Samenschale	4,31 "	0,268 "
<i>Phaseolus radiatus</i>	2,60 "	0,096 "
<i>Oryza sativa</i>	0,56 "	0,189 "
" "	0,87 "	0,161 "
<i>Triticum sativum</i>	2,62 "	0,106 "
<i>Hordeum vulgare</i>	1,09 "	0,140 "
<i>Panicum italicum</i>	1,68 "	0,272 "
" <i>Crus corvi</i>	0,94 "	0,185 "

RICCIARDI³⁾ fand in der Asche der Samen von *Ficus carica* 0,062 Proz. Aluminium, bei *Lupinus albus* 0,042 Proz., bei *Amygdalus communis* 0,138 Proz. HEIDEPRIEM⁴⁾ wies auch im Zuckerrübensamen Tonerde nach neben Mangan.

Mangangehalt der Nährgewebsasche dürfte wohl in einer überaus großen Zahl von Fällen vorkommen, wie aus den sehr zahlreichen hierüber in der Literatur vorliegenden Angaben bereits zu ersehen ist. Bei *Strychnos Ignatii* Berg. ist die Asche des Samens nach FLÜCKIGER⁵⁾ ebenso wie die Asche von Holz und Fruchtschale dieser Pflanze des Mangangehaltes wegen bräunlich gefärbt.

Spuren von Kupfer sind, wie sonst in Organismen ungemein verbreitet, auch für Samennährgewebe in einer Reihe von Fällen nachgewiesen.⁶⁾ Für verschiedene Sorten von *Theobroma cacao*-Samen fand DUCLAUX⁶⁾ im Nährgewebe 0,0021 bis 0,0040 Proz. Cu, in den Schalen aber 0,0035 bis 0,0250 Proz., also bedeutend mehr als im ersteren.

1) C. ASCHOFF, Landw. Jahrb., Bd. XIX, p. 113 (1890). — 2) H. YOSHIDA, Just bot. Jahresber., 1890, Bd. I, p. 50. — 3) L. RICCIARDI, Gazz. chim. ital., Vol. XIX, p. 150 (1890). — 4) HEIDEPRIEM, Landw. Versuchstat., Bd. IX, p. 249. — 5) FLÜCKIGER, Arch. Pharm., 1889, p. 145. — 6) DUCLAUX, Bull. soc. chim., 1872, p. 33.

Spuren von Blei wies VOGTHERR¹⁾ in dem Perikarp wie in den Samen der *Randia dumetorum* Lam. nach; für den Bleigehalt der Samen wird 0,02 ‰ angegeben.

§ 2.

Das Verhalten der Aschenstoffe während der Samenreife.

Untersuchungen über diesen Gegenstand liegen erst in geringer Zahl vor. ARENDT²⁾ verfolgte die Verhältnisse der Mineralstoffe während der Reifung der Haferkörner, desgleichen J. P. NORTON³⁾; PORTELE⁴⁾ machte Angaben über den Aschengehalt des reifenden Maiskornes, AMTHOR⁵⁾ untersuchte die reifenden Samen von *Vitis vinifera*; endlich sind Angaben über das relative Verhalten der Mineralstoffe von unreifen und reifen Samen von *Phaseolus* und *Aesculus* vorhanden⁶⁾.

Der Gehalt an Reinasche nimmt während der Samenreife prozentisch konstant ab, wie aus allen vorhandenen Angaben zu ersehen ist. So fand PORTELE im Maisfruchtknoten unmittelbar nach der Blüte 5,45 Proz. der Trockensubstanz an Aschenstoffen, in einem späteren Stadium, als die Körner nicht mehr leicht zerdrückbar waren, 4,82 Proz., als die Körner hart und gelb wurden, 2,81 Proz., zur Zeit des Entfahns (11. September) 1,95 Proz., am 3. Oktober 1,44 Proz., in den am 11. Oktober zur Zeit der allgemeinen Ernte eingesammelten Proben 1,75 Proz. Aschengehalt. Bei den Ährchen von *Avena sativa* fand ARENDT am 30. Juni 3,89 Proz. Asche, am 10. Juli 3,67 Proz., am 21. Juli 2,82 Proz., am 31. Juli 2,68 Proz. Aschengehalt. NORTON fand am 2. Juli 4,91 Proz., am 9. Juli 4,36 Proz., am 16. Juli 3,38 Proz. Asche. Mittelzahlen für grüne Samen von *Phaseolus vulgaris* und *multiflorus* ergaben 4,65 Proz. respekt. 7,92 Proz. Aschengehalt, für reife Samen 3,22 Proz. Unreife haselnußgroße Früchte von *Aesculus* enthielten 3,70 Proz., der Mehlkern reifer Früchte 1,96 Proz. Asche. Nur in den Angaben von AMTHOR für Vitissamen tritt dieses Verhältnis nicht zutage, indem sich der Aschengehalt getrockneter Samen am 10. August bei beginnender Reife und Weichwerden der Beeren auf 3,04 Proz., am 22. August bei fast vollendeter Fruchtreife auf 3,14 Proz., am 4. September bei gänzlicher Fruchtreife auf 3,29 Proz. stellte. Das Abnehmen des Aschengehaltes der reifenden Samen ist dahin aufzufassen, daß die organischen Reservestoffe viel rascher an Menge zunehmen, als die Mineralstoffe. Absolute Zahlen für den Mineralstoffgehalt während der einzelnen Stadien der Samenreife, wie sie ARENDT für die Ährchen von 1000 Haferpflanzen gibt, zeigen das Anwachsen in den aufeinanderfolgenden Stadien deutlich: 15,664 g; 25,700 g; 31,859 g; 34,291 g.

Die vorliegenden Analysen zeigen in der Änderung des prozentischen Mischungsverhältnisses der einzelnen Bestandteile der Reinasche deutlich, daß die Aufnahme der Mineralstoffe in das in Ausbildung begriffene Nährgewebe mit ungleicher Intensität vor sich geht. So fand ARENDT die

1) VOGTHERR, Arch. Pharm., 1894, p. 489. — 2) R. ARENDT, Landw. Versuchstat., Bd. I, p. 50 (1860). — 3) J. P. NORTON, zit. bei WOLFF, Aschenanalysen, Bd. I, p. 27. — 4) K. PORTELE, Landw. Versuchstat., Bd. XXXII, p. 241 (1885). — 5) C. AMTHOR, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. VI, p. 227 (1882). — 6) WOLFF, l. c., Bd. I, p. 55, 117. Neuestens G. ANDRÉ, Compt. r., Tome CXXXIX, p. 805 (1904).

Asche der Avenaährchen prozentisch während der untersuchten Reifungsstadien folgendermaßen zusammengesetzt:

Datum	Kali	Natron	Kalk	Magnesia	Eisen	Phosphorsäure	Schwefelsäure	Chlor
30. Juni	33,68	1,26	8,96	5,72	0,46	15,20	2,90	4,82
10. Juli	22,56	1,50	8,76	6,01	0,14	20,85	.	3,79
21. „	17,14	0,60	8,69	7,25	.	33,50	1,51	5,00
31. „	13,03	0,15	7,35	8,96	.	36,50	4,96	3,84

Desgleichen NORTON:

2. Juli	32,92	5,50	3,44	2,70	0,39	14,02	10,35	6,29
9. „	31,31	4,29	4,52	5,40	0,21	20,09	12,78	4,29
16. „	31,37	0,32	2,94	6,76	0,35	15,19	16,42	0,37

Ferner Phaseolus:

Grüne Gemüsebohnen	36,83	19,88	7,75	6,33	2,78	17,06	3,96	1,70
Grüne Schminkbohnen	48,67	3,52	25,34	2,55	.	9,45	4,55	4,04
Reife Gartenbohnen	44,01	1,49	6,38	7,62	0,32	35,52	4,05	0,86

Ferner Aesculus:

Unreif	58,77	.	9,93	2,24	.	20,83	3,66	4,77
Reif	56,28	.	11,73	0,41	.	22,03	1,17	10,59

Das hervorstechendste Moment in allen diesen Angaben ist die starke Zunahme des Gehaltes der Asche an Phosphorsäure, die auch in den Untersuchungen von AMTHOR an Vitis hervortritt, obwohl hier nur vorgerückte Reifestadien zur Analyse kamen; in den obengenannten drei Stadien stieg der Gehalt an P_2O_5 von 0,892 auf 0,910 und 0,93 Proz. der getrockneten Samen und das Verhältnis des Gehaltes an Phosphorsäure zum Aschengehalte von 1:3,4 auf 1:3,44 und 1:3,54.

Es wird demnach in den späteren Reifungsstadien wohl vorzüglich Phosphorsäure von außen in das Nährgewebe aufgenommen, was sich auch in den von ARENDT für die Ährchen von 1000 Haferpflanzen in den untersuchten vier Reifungsperioden gegebenen absoluten Zahlen ausdrückt.

Datum	Kali	Natron	Kalk	Magnesia	Eisen	Phosphorsäure	Schwefelsäure	Kieselsäure	Chlor
30. Juni	5,271 g	0,197	1,402	0,895	0,073	2,362	0,447	4,433	0,754
10. Juli	5,803 „	0,385	2,254	1,550	0,035	5,362	Spur	9,352	1,232
21. „	5,459 „	0,190	2,769	2,309	Spur	10,672	0,482	9,753	1,592
31. „	4,467 „	0,005	2,522	2,992	Spur	12,518	1,448	8,934	1,318

Nur der Magnesiagehalt zeigt ebenfalls noch ein kontinuierliches Ansteigen in stärkerem Maße als die übrigen Aschenstoffe. Der Kaliegehalt scheint sein relatives Maximum schon in früheren Reifungsstadien zu erreichen und ändert sich in der Folge nur wenig oder zeigt selbst eine relative Abnahme in seinem Anteil an der Zusammensetzung der Nährgewebasche. Der Gehalt an Kalk ändert sich in ähnlichen Verhältnissen: die übrigen Aschenbestandteile scheinen während der Samenreife nur in unerheblichem Maße aufgenommen zu werden.

Diese experimentellen Studien bedürfen aber notwendig noch einer umfassenden Neubearbeitung, um so mehr als die Löslichkeits- und Bindungsverhältnisse der einzelnen Aschenstoffe während der Entwicklung des Samens zum größten Teile noch unbekannt sind: ein befriedigendes Bild des ganzen Vorganges wird sich natürlich erst nach Feststellung aller dieser Dinge entwerfen lassen. Dann wird sich auch erst bestimmen lassen, ob die intensive Aufnahme von Mg und PO_4 -Ionen während der ganzen Samenreife mit der Synthese von Phytovitellinen in Beziehung zu bringen ist, wie man vermuten darf. Übrigens hat IWANOFF ¹⁾ durch mikrochemische Methoden ermittelt, daß während des Heranwachsens der Kotyledonen von *Amygdalus*, *Prunus*, *Pisum* anfänglich reichlich anorganische Phosphorsäure im Samen nachweisbar ist, welche sodann in organisch gebundene Phosphorsäure übergeführt wird.

§ 3.

Die Resorption der Aschenstoffe aus dem Nährgewebe bei der Samenkeimung.

Seit den grundlegenden Experimentaluntersuchungen von WIEGMANN und POLSTORFF (1842) ist es eine der wichtigsten Tatsachen der Pflanzenphysiologie, daß die Summe der Aschenstoffe im keimenden Samen der im reifenden Samen vorhanden gewesenen Mineralstoffmenge genau gleichbleibt, sobald man durch Kultur in einem Medium, welches eine Aufnahme von fremden Aschenstoffen durch den Keimling absolut ausschließt, eine Vermehrung des Aschenstoffgehaltes der Keimlinge von außen her unmöglich macht. Es werden demnach keinerlei Verbindungen, welche flüchtig wären und in Gas- oder Dampfform an die Luft abgegeben würden, aus den vorhandenen Mineralstoffverbindungen im Keimungsstoffwechsel erzeugt: weder Schwefelwasserstoff noch flüchtige Phosphorverbindungen etc. Es handelt sich vielmehr bei der Keimung nur um eine Bewegung der im Nährgewebe vorhanden gewesenen Mineralstoffe nach den wachsenden Teilen von Keimstengel und Keimwurzel. Diese Vorgänge sind aber noch nicht hinreichend genug erforscht, als daß wir ein befriedigendes Bild von ihnen entwerfen könnten. Die vorhandenen experimentellen Arbeiten beschränken sich meist darauf, bei Keimlingen in aschenstofffreiem Medium den Gehalt der Reservestoffbehälter an Gesamtasche und deren prozentische Zusammensetzung mit den Mineralstoffvorräten der wachsenden jungen Pflanze zu vergleichen. In welcher Form die Aschenstoffe transloziert werden, ist meist noch nicht sichergestellt. Auch sind wir über die Natur der Lösungsvorgänge im Nährgewebe selbst nicht unterrichtet. Daß bestimmte Stoffwechselvorgänge dahin wirken, dem Keimling die nötige Mineralstoffnahrung ebenso wie die gespeicherten organischen Reservestoffe leicht und in passender Form zugänglich zu machen, ist kaum zu bezweifeln. Endlich ist zu beachten, daß das Nährgewebe selbst als lebendes Organ anzusehen ist, welches mit dem Keimling in Stoffwechselkorrelationen tritt und in seiner Tätigkeit in jeder Hinsicht von dem Wachstum und dem Stoffbedarf des Keimlings abhängt. Es ist nicht ausgeschlossen, daß man aus isolierten Nährgeweben in ähnlicher Weise, wie es HANSTEEN und PURIEWITSCH ²⁾ bezüglich der

1) L. IWANOFF, Jahrb. wiss. Bot., Bd. XXXVI, p. 377 (1901). — 2) HANSTEEN, Flora, 1894, Erg.-Bd. p. 419; PURIEWITSCH, Jahrb. wiss. Bot., Bd. XXXI, p. 1 (1898).

Kohlenhydrate erfuhren, durch künstliche Ableitung auch eine partielle oder totale Entleerung bestimmter Mineralstoffe erzielen kann; Versuche in dieser Richtung sind aber noch nicht angestellt.

In der Natur kommen noch manche biologisch wichtige Momente hinzu. Da das Würzelchen des Keimlings sehr bald seine Funktion antritt, Aschenstoffe aus dem äußeren Substrate aufzunehmen, beginnt ein Wettstreit dieser Art von Mineralstoffgewinnung mit der Resorption von Mineralstoffen aus dem Nährgewebe. Die Kombinationen, die hierdurch entstehen müssen, sind bisher noch gar nicht untersucht. Auch kommen wohl die in der Testa respektive Fruchtschale von Schließfrüchten enthaltenen Aschenstoffe physiologisch nicht außer Betracht. Es scheint nicht, als ob besondere Einrichtungen beständen, dieselben zu gunsten des Keimlings zu benützen; zahlreiche Erfahrungen zeigen, daß beim Einquellen der Samen ein großer Teil dieser Aschenstoffe in die Umgebung der Keimpflanze im Substrate diffundiert, und diese Stoffe können mit Aufnahme der Aschenstoffresorption durch das Würzelchen als Nahrung ausgenutzt werden.

Unter den ersten Experimentaluntersuchungen über die Aschenresorption aus dem Nährgewebe von Samen befanden sich die Analysen von BEYER¹⁾ von keimendem *Lupinus luteus*. In 1000 Stück getrockneter Samen in ungekeimtem Zustande waren 3,384 g Gesamtaschenstoffe vorhanden. Als die Würzelchen 1—1,5 Zoll lang waren, die Kotyledonen aber noch nicht vortraten, enthielten bei 1000 Stück getrockneter Keimlinge die Kotyledonen 3,025 g, das Hypokotyl 0,323 g, die Würzelchen 0,150 g Gesamtasche. In einem weiteren Stadium, als die Kotyledonen ergrünt waren, war in 1000 Keimlingen die Verteilung: 2,876 g Aschenstoffe in den Kotyledonen, 0,44 g in den Hypokotylen, 0,317 g in den Würzelchen.

Viel eingehender waren schon die Studien von SCHRÖDER²⁾ an *Phaseolus multiflorus*. Lufttrockene Samen des untersuchten Materials enthielten auf je 1000 g folgende Mineralstoffmengen in Gramm:

	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	MgO	CaO	Fe ₂ O ₃	Gesamtasche
In Kotyledonen	17,90	1,32	9,59	2,49	0,51	0,05	31,86
Embryo	0,07	0,01	0,11	0,02	0,01	0,00	0,22
Summe:	17,97	1,33	9,70	2,51	0,52	0,05	32,08

Als die Keimlinge die Primordialblätter ausgebildet hatten, und 2 bis 3 Internodien mit Laubblättern besaßen, wurden neuerdings Analysen angestellt und die gefundenen Aschenstoffmengen waren, auf je 1000 g lufttrockenen Materials der einzelnen analysierten Organe bezogen, folgende:

	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	MgO	CaO	Fe ₂ O ₃	Gesamtasche
In den Kotyledonen	7,03	0,50	2,36	0,99	0,48	0,04	11,40
In den Keimlingen	10,53	0,91	6,63	1,55	0,23	0,07	19,92
Summe:	17,56	1,41	8,99	2,54	0,71	0,11	31,32
Im Keimling entfielen auf	Wurzel + Hypokotyl.	2,60	0,31	1,74	0,24	0,10	5,02
	1. Internodium	2,45	0,20	1,20	0,23	0,05	4,14
	Primordialblattstiele	1,37	0,09	0,43	0,11	0,02	3,02
	Primordialblätt.	1,56	0,24	1,34	0,47	0,03	3,66
	2. u. 3. Internod. u. Blätter	2,55	0,07	1,92	0,50	0,03	5,08

1) A. BEYER, Landw. Versuchstat., Bd. IX, p. 163. — 2) SCHRÖDER, ibid., Bd. X, p. 493.

Man ersieht aus diesen Zahlen ohne weiteres, daß die einzelnen Aschenstoffe der Kotyledonen von dem Keimling ungleich stark in Anspruch genommen worden sind. Noch deutlicher wird das Verhältnis, wenn man diese SCHRÖDERSchen Zahlen in Prozenten der Gesamtasche ausdrückt. Von den einzelnen Aschenstoffen entfallen in Prozenten:

	Ungekeimte Samen		Keimpflanzen	
	Keimlinge	Kotyledonen	Keimlinge	Kotyledonen
K ₂ O	0,3896	99,611	59,96	40,04
Na ₂ O	0,7590	99,247	64,54	35,46
P ₂ O ₅	1,1340	98,866	73,75	26,25
MgO	0,7960	99,204	61,02	38,98
CaO	1,9230	98,077	32,40	67,60
Fe ₂ O ₃	—	100,0	63,64	36,36

Setzt man die in den Kotyledonen enthaltene Menge jedes einzelnen Aschenstoffes gleich 100, so beträgt die im Keimling enthaltene Quantität jedes Aschenstoffes:

	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	MgO	CaO	Fe ₂ O ₃
bei ungekeimten Samen	0,390	0,765	1,15	0,802	1,96	0,0
in Keimpflanzen	146,34	182,01	280,95	156,54	47,92	175,03

Wenn man die Zahlen der zweiten Kolonne durch die entsprechenden Zahlen der ersten dividiert, so geben die erhaltenen Quotienten ein anschauliches Bild von der Intensität, mit welcher die einzelnen Aschenstoffe durch die Keimpflanze aus dem Nährgewebe resorbiert werden. Diese Verhältniszahlen können als „Resorptionskoeffizient“ oder „Wanderungskoeffizient“ bezeichnet werden. Aus dem SCHRÖDERSchen Versuche berechnen sich folgende Resorptionskoeffizienten: für Kali 382,87, für Natron 238,0, für Phosphorsäure 244,94, für Magnesia 195,1, für Eisen 175,03, für Kalk 24,40. Die Zahl für Kalk gleich 1 gesetzt, werden also Kali 15,67mal, Natron 9,74mal, Phosphorsäure 10,02mal, Magnesia 7,98mal, Eisen 7,16mal so rasch vom Keimpflänzchen aufgenommen als der Kalk. Da experimentelle Untersuchungen in dieser Richtung in neuerer Zeit kaum angestellt worden sind, muß noch zukünftige Forschung lehren, ob diese Werte für relative Resorptionsgeschwindigkeit auch für andere Fälle zutreffen, und ob sich für den normalen Keimungsgang hier allgemeinere Regeln aufstellen lassen. Auch ist es nicht ausgeschlossen, daß sich die einzelnen Resorptionskoeffizienten durch Temperatur, Lichteinflüsse und andere Faktoren ändern. Vielleicht kann man auch willkürlich durch bestimmte Mineralstoffnahrung, die den Pflänzchen dargereicht wird, die einzelnen Resorptionskoeffizienten ändern. ANDRÉ¹⁾ hat bei Schminkbohnen, welche im normalen Erdboden keimten und erwachsen, gefunden, daß auch hier im Anfang die Aschenstoffe aus den Kotyledonen entnommen werden, und die Gesamtasche der Kotyledonen auf etwa $\frac{2}{5}$ abnimmt, obwohl Kieselsäure und Kalk von Anfang an dem Boden entnommen wird. Daß diese Zusammensetzung der Asche bei Keimpflanzen, welche Mineralstoffe aus dem Boden aufzunehmen Gelegenheit haben, bereits in den ersten Tagen der Keimung starke Abweichungen von „aschenstofffreien Kulturen“ zeigt, geht schon aus den älteren Analysen von Brassicakeimlingen durch WUNDER²⁾ und aus anderen Arbeiten hervor. Es ist auch nicht ausgeschlossen, daß bezüglich mancher

1) G. ANDRÉ, Compt. rend., Tome CXXIX, p. 1262 (1900); Tome CXXXIII, p. 1011 (1901). — 2) G. WUNDER, Landw. Versuchstat., Bd. III, p. 159 (1861).

Aschenstoffe die Notwendigkeit des Bezuges aus dem Boden sehr früh hervortritt, und mindestens die Darbietung der betreffenden Substanzen von außen erhebliche Vorteile darbietet. Ob dies bezüglich des Kalkes in dem Maße eintrifft, wie es in den Untersuchungen von BOEHM und LIEBENBERG¹⁾ behauptet wurde, wäre wohl noch näher zu verfolgen; auch kann die schädliche Wirkung des Kalkmangels bei bestimmten Mischungen der Mineralstoffnahrung früher hervortreten, bei anderen später.

Die Form und Verbindung, in welcher die einzelnen Aschenstoffe aus dem Nährgewebe in die Keimpflanze einwandern, ist in den seltensten Fällen näher eruiert. Schon Feststellungen der in Wasser, Alkohol, Äther löslichen Anteile jedes Aschenstoffes in Kotyledonen respektive Endosperm, und Keimpflanze während der einzelnen Keimungsstadien würden bessere Einsicht in diese Verhältnisse ermitteln, als wir sie bis jetzt besitzen. Für die Keimung von *Pisum* hat schon vor längerer Zeit KELLNER²⁾ die Quantität der wasserlöslichen Aschenstoffe in verschiedenen Keimungsperioden eruiert. Allerdings ist hier eine Trennung des Materials in Kotyledonen und Keimlinge nicht vorgenommen worden. In dem ersten Keimlingsstadium (5 Tage) war die Wurzel stark entwickelt, das Epikotyl aber noch zwischen den Keimblättern eingeschlossen; im zweiten Stadium (10 Tage) waren Nebenwurzeln entwickelt und die Endknospe in Entfaltung begriffen. Die Zahlen sind die in 100 g luft-trockenen Samen enthaltenen Mengen in Grammen.

	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	P ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	SO ₃	SiO ₂
Ungekeimte Samen,								
Gesamtasche	1,030	0,010	0,100	0,161	0,816	0,013	0,472	0,021
Lösl. Mineralstoffe								
nach Quellg.	1,009	0,004	0,006	0,116	0,726	0,003	0,463	0,005
" " " Per. I	0,998	0,003	0,064	0,116	0,698	0,005	0,430	0,007
" " " " II	0,970	0,004	0,054	0,111	0,683	0,005	0,310	0,007

Nach diesen Resultaten würde sich die relative und absolute Menge der im Wasserextrakte enthaltenen Aschenstoffe nicht sehr ändern; der Kalk nimmt aber an Löslichkeit deutlich zu, während Phosphorsäure und Schwefel eine erkennbare Abnahme ihrer Wasserlöslichkeit zeigen. Wiederholt sind diese Untersuchungen bisher nicht, und es muß daher in suspenso bleiben, ob in allen Fällen ähnliche Resultate zu erhalten sind. Für die Phosphorsäure während der Keimung ist auf Grund mikrochemischer Untersuchungen und analytischer Erfahrungen von IWANOFF³⁾ anzunehmen, daß eine rasche Vermehrung der anorganischen Phosphate, oder überhaupt der PO_4^{--} -Ionen, erfolgt, so daß nach 30 Tagen bei *Vicia sativa* 93 Proz. des Gesamtphosphors in dieser Form vorliegt. Da nach KELLNERS Erfahrungen die Wasserlöslichkeit abnimmt, könnte man an zunehmenden Gehalt an Ca- und Mg-Phosphat denken. Übrigens hat auch ANDRÉ⁴⁾ die Vermehrung an Phosphat während der Keimung konstatiert, sowie schon früher TAMMANN⁵⁾.

Über die Verhältnisse des Schwefels bei der Keimung verdanken wir TAMMANN nähere Aufklärungen. Dieser Forscher stellte fest, daß

1) A. v. LIEBENBERG, Sitz.-Ber. Wien. Akad. (I), Bd. LXXXIV (1881), J. BOEHM, *ibid.*, Bd. LXXI, p. 287 (1875); L. v. PORTHEIM u. M. SAMEC, *Flora*, Bd. XCIV, p. 263 (1905). — 2) O. KELLNER, *Landw. Versuchsstat.*, Bd. XVII, p. 412 (1874). — 3) IWANOFF, *Jahrb. wiss. Bot.*, Bd. XXXVI, p. 355 (1901); *Ber. bot. Ges.*, Bd. XX, p. 366 (1902). Vgl. auch E. SCHULZE u. N. CASIRO, *Zeitschr. physiol. Chem.*, Bd. XLI, p. 451 (1904). — 4) G. ANDRÉ, *Compt. rend.*, Tome CXXXII, p. 1577 (1901). — 5) G. TAMMANN, *Zeitschr. physiol. Chem.*, Bd. IX, p. 416 (1885).

beim Keimen von *Pisum* unter Lichtabschluß eine Vermehrung der ursprünglich nur in geringen Mengen vorhandenen Schwefelsäure (0,067 Proz., 0,073 Proz.) auf das Dreifache erfolgt. Diese Bildung von SO_4 -Ionen kann hauptsächlich nur auf Kosten des in cysteinartiger Bindung vorhanden* gewesenen Eiweißschwefels erfolgen [SCHULZE¹⁾]. Damit steht auch die Feststellung von SERTZ²⁾ im Einklange, daß bei der Keimung von *Lepinus luteus* der Gehalt an bleischwärendem Schwefel stark abnimmt.

Siebenundfünfzigstes Kapitel: Der Mineralstoffwechsel von unterirdischen Reservestoffbehältern.

§ 1.

Die vorkommenden Aschenstoffe.

Seit älterer Zeit [HERAPATH³⁾] und andere Untersucher sind viele Analysen von Rhizomen, Zwiebeln, Knollen, Speicherwurzeln vorgenommen worden, ohne daß jedoch noch das Material in wünschenswertem Umfange vorliegen würde. So weit man erkennen kann, reihen sich die Verhältnisse aller dieser Speicherorgane an die Aschenstoffverhältnisse der Samennährgewebe an. Die prägnanten Eigenschaften als Reservestoffbehälter treten aber bei den genannten Organen manchmal nur in bestimmten Lebensstadien hervor, indem dieselben in gewissen Altersperioden der Nahrungsaufnahme aus dem Boden dienen, und dann erst ihren Funktionswechsel zu Speicherorganen durchmachen. In den vorliegenden Aschenanalysen läßt sich dieser Punkt häufig nicht mit genügender Schärfe in Betracht ziehen.

Bei den unterirdischen Reservestoffbehältern kehrt der relativ geringe Aschengehalt anderer Speicherorgane wieder. Sehr selten beträgt die Reinaschezahl 10 Proz. der Trockensubstanz; das Minimum liegt etwa bei 2,0 Proz. der Trockensubstanz. Eine größere Zahl von Analysenresultaten mag diese Verhältnisse illustrieren.

	Wassergeh. Proz.	Reinasche Proz.	
<i>Polystichum Filix mas</i> , Rhizom	—	2,78	WOLFF, l. c., Bd. I, p. 116.
<i>Colocasia antiquorum</i>	—	4,37	KELLNER, Jahresb. Agr.-Chem., 1884, p. 409.
<i>Lilium tigrinum</i> , Zwiebel	—	4,02	KELLNER, l. c.
<i>Allium Cepa</i> „	•	5,28	} WOLFF, l. c., Bd. II, p. 127.
„ <i>Porrum</i> „	•	6,78	
<i>Asphodelus</i>	•	8,90	
<i>Erythronium Denscanis</i> , Zwiebel	9,405	1,169	DRAGGENDORFF, Just botan. Jahresber. 1878, Bd. I, p. 296.
<i>Polygonatum biflorum</i> , Rhiz.	5,9	2,30	GORRELL, <i>ibid.</i> , 1892, Bd. II, p. 378.

¹⁾ E. SCHULZE, Landw. Jahrb., 1876, p. 821; Landw. Versuchstat., Bd. XIX, p. 172 (1876). Über S-Verbindungen in keimenden Samen sodann G. GOLÄ, Malpighia, Vol. XVIII (1905). — ²⁾ H. SERTZ, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXVIII, p. 223 (1903). — ³⁾ TH. J. HERAPATH, Lieb. Ann., Bd. LXXII, p. 350 (1849).

	Wassergeh. Proz.	Reinasche Proz.	
<i>Smilax officinalis</i> , Rhiz.	—	2,36	WOLFF, l. c., Bd. I, p. 116.
<i>Dioscorea edulis</i>	•	2,278	MOSER, Versuchst., Bd. XX, p. 113 (1877).
„ <i>dumetorum</i>	69,62	1,015	THOMS, Just Jahresber., 1899, Bd. II, p. 75.
„ <i>bulbifera</i>	69,23	0,3076	HECKEL u. SCHLAGDENHAUFFEN, zit. b. MAISCH: Just, 1893, Bd. II, p. 464.
„ <i>alata</i>	?	2,964	PECKOLT, Just bot. Jahresber., 1885, Bd. I, p. 78.
„ <i>aculeata</i> L.	?	4,861	
„ <i>sinuata</i> Vell.	?	6,713	
„ <i>sativa</i> L.	?	2,727	
„ <i>Batatas</i> Dec.	?	4,173	
„ <i>brasiliensis</i> W.	?	1,630	
<i>Iris germanica</i> , Rhizom	•	3,64	PASSERINI, Jahresber. Agr.- Chem., 1892, p. 178.
<i>Zingiber officinarum</i> „	10,1	4,8	JONES, Just Jahresber., 1886, Bd. I, p. 198.
<i>Curcuma</i> „	8,72	7,07	A. E. LEACH, Journ. Amer. chem. soc., Vol. XXVI, p. 1210 (1904).
<i>Hedychium spicatum</i>	•	4,6	THRESH, ib., 1884, Bd. I, p. 187.
<i>Alpinia officinarum</i>	•	3,85	
<i>Orchis</i> sp. (Salep)	•	2,04	WOLFF, l. c., Bd. I, p. 116.
<i>Odontoglossum crispum</i> , Scheinknolle	91,86	0,764	GRÜTZNER, Chem. Centr., 1895, Bd. II, p. 142.
<i>Nuphar luteum</i> , Rhizom	•	5,19	GRÜNING, Ber. chem. Ges., Bd. XVI, p. 969 (1883).
<i>Nymphaea alba</i> „	•	5,47	
<i>Nelumbo nucifera</i>	•	5,03	KELLNER, l. c.
<i>Cimicifuga racemosa</i>	54,5	6,80	FALCK, Just Jahresber., 1885, Bd. I, p. 77.
<i>Anamirta paniculata</i> , auß. Zone	13,0	5,0	BOCCHIOLA, ib., 1890, Bd. II, p. 304.
„ „ innere „	14,0	6,0	
<i>Rumex hymenosepalus</i> Torr.	11,17	4,38	WITTMACK, ib., 1887, Bd. II, p. 497.
<i>Rheum</i>	12,6	6,63	ELBOURNE, ibid., 1884, Bd. I, p. 178.
„	8,4	10,56	SCHINDELMEISER, Chem. Centr., 1901, Bd. I, p. 792
„ russische Wurzel	•	11,7	WOLFF, l. c., Bd. I, p. 116.
<i>Beta vulgaris</i> , Zuckerrübe	•	3,83	WOLFF, l. c., Bd. II, p. 125.
„ „ Runkelrübe	•	7,58	
<i>Armoracia rusticana</i>	•	8,02	KELLNER, Jahresb., Agr.-Chem. 1886, p. 68.
<i>Rhaphanus sativus</i>	•	15,67	WOLFF, l. c., Bd. II, p. 127.
<i>Brassica</i> : Kohlrabi	•	8,17	
„ Turnips	•	8,01	WOLFF, l. c., Bd. II, p. 125.
<i>Heuchera americana</i>	8,08	6,14	PEACOCK, Just 1892, Bd. II, p. 389.
<i>Stillingia silvatica</i> , Wurzel	15,5	5,0	BICHY, ib., 1885, Bd. I, p. 89.

	Wassergeh. Proz.	Reinasche Proz.	
Manihot Aipi, Knolle, gesch.	61,3	1,32	EWELL u. WILEY, Jahresb. Agr.-Chem., 1894, p. 213.
Vitis sessiliflora Bak., Knolle	66,25	1,87	PECKOLT, Just, 1893, Bd. II, p. 468.
Pastinaca sativa	.	4,83	WOLFF, l. c., Bd. II, p. 125.
Apium graveolens	.	11,04	WOLFF, l. c., Bd. II, p. 127.
Daucus carota	.	5,47	WOLFF, l. c., Bd. II, p. 125.
Peucedan. eurycarpum, Knolle	10,3	5,06	} TRIMBLE, Just, 1890, Bd. I, p. 91.
„ Canbyi	7,9	4,02	
Thapsia garganica	.	8,76	} YVON, ib., 1877, p. 663.
Silphium perfoliatum	.	9,74	
Cyclamen europaeum	73,5	1,646	MICHAUD, ib., 1887, Bd. I, p. 183.
Ipomoea Batatas	.	8,09	KELLNER, l. c.
Solanum tuberosum, Peru	.	0,409	} MEISE, Chem.-Ztg. 1881, p. 651.
„ „ Europa	.	3,73	
Stachys tuberifera	.	5,48	STROMER u. STIFT, Just, 1892, Bd. I, p. 446.
Rubia tinctorum, Rhizom	.	5,78	WOLFF, l. c., Bd. I, p. 116.
Uragoga Ipecacuanha	10,85	2,43	} CRIPPS u. WHITBY, Just, 1892, Bd. II, p. 376.
Petasites officinalis	.	7,41	
Lappa major	.	3,59	KELLNER, l. c.
Helianthus tuberosus	.	7,49	} U. DILL, Jahresb., Agr.-Chem., 1881, p. 355.
Cichorium Intybus	.	6,51	

Bei derartigen Analysen zu wissenschaftlich-physiologischen Zwecken sollten jedoch die Reservestoffbehälter im Zustande der Vegetationsruhe und maximaler Füllung untersucht werden, und nur jene Teile zur Analyse kommen, nach Beseitigung der Rinde etc., welche tatsächlich als Speichergewebe fungieren. Arbeiten mit diesen Voraussetzungen liegen jedoch zur Zeit kaum vor.

Ähnliche Reserve, wie sie gegenüber den Gesamtaschenzahlen, die heute zur Verfügung stehen, geboten ist, müssen wir uns auch bezüglich der Beurteilung des Gehaltes an einzelnen Aschenbestandteilen auferlegen. Der Kaligehalt ist in den meisten Fällen ungefähr mit der Hälfte des Reinaschengewichtes angegeben, und im allgemeinen begegnen wir hier eher höheren Zahlen als bei Samennährgeweben. Der K_2O -Gehalt der Asche unterirdischer Reservestoffbehälter kann aber selbst 70 Proz. übersteigen, und in einem von WOLFF angeführten Falle wurde in Zuckerrübenasche 78,4 Proz. K_2O konstatiert. Werte unter 30 Proz. Kali sind relativ selten. Der Gehalt an Natron erreicht auf NaCl-haltigem Terrain und bei Salzpflanzen in unterirdischen Speicherorganen manchmal eine beträchtliche Höhe: bis über 30 Proz. der Reinasche; in anderen Fällen sinkt er bis auf Spuren herab. Der Kalkgehalt der Asche von unterirdischen Speicherorganen schwankt ungemein. In reifen typischen Reservestoffbehältern beträgt er meist unter 10 Proz., ähnlich wie bei Samennährgeweben, und kann selbst hier und da unter 1 Proz. sinken. Manche Wurzeln enthalten aber wieder ungemein viel Kalk in ihrer Asche. Nach den von WOLFF (l. c. I, 117) mitgeteilten Analysen, wurde für offizinelle Rheumwurzel 76,54 Proz. und 84,63 Proz.

CaO in der Asche gefunden, im Krapprhizom 34.54 Proz., im Rhizom von *Polystichum Filix mas* 43.27 Proz., in *Allium Cepa* 22.87 Proz. Der Magnesiagehalt stellt sich bei unterirdischen Reservestoffbehältern relativ niedriger, als in Samennährgeweben. Die gefundenen Werte betragen meist 3—6 Proz., steigen selten über 10 Proz. und schwanken ziemlich bedeutend. Es sei daran erinnert, daß die höheren Zahlen für MgO hauptsächlich bei Samennährgeweben beobachtet werden, welche reich an Fett und Phytovitellin sind; derartige Verhältnisse werden aber bei unterirdischen Reservestoffbehältern kaum gefunden. Die Zahlen für den Eisengehalt sind sehr schwankend, aber fast durchaus ebenso gering wie bei Samen. Sehr auffällig ist eine von WOLFF mitgeteilte Angabe von 10.42 Proz. Fe_2O_3 in der Asche von *Glycyrrhizastolonen*. Nach STOKLASA¹⁾ ist es möglich, aus *Allium Cepa* durch Behandlung des entfetteten Materials mit sehr verdünnter Salzsäure eine organische Eisenverbindung zu isolieren, welche mit dem von BUNGE aus Eidotter dargestellten „Hämatogen“ identisch zu sein schien. Näheres ist über diese Verbindung nicht bekannt, und es wäre zu prüfen, ob diese Eisenverbindung ein Spaltungsprodukt von Nukleoproteiden oder Nukleinen darstellt.

Der Gehalt an Phosphorsäure kann auch in unterirdischen Speicherorganen recht bedeutend sein, und bis nahe an 30 Proz. der Reinasche derselben ansteigen. Meist ist er jedoch wesentlich niedriger als bei Samennährgewebe. Die Durchschnittswerte bewegen sich zwischen 15 und 20 Proz. der Reinasche. Daß man in vielen Zwiebeln und Knollen reichliches Vorkommen von Calciumphosphat konstatieren kann, welches durch Einlegen dieser Organe in Alkohol in Form von Sphärökristallen ausgeschieden wird, geht aus einer Reihe von Beobachtungen von HANSEN, LEITGEB, ZIMMERMANN und IWANOFF²⁾ hervor. Doch fand IWANOFF in den Blütenzwiebeln von *Allium Schoenoprasum* nur sehr geringe Mengen von phosphorsaurem Salz. Der Gehalt an Schwefel, Kieselsäure, Chlor in unterirdischen Speicherorganen ist bedeutenden Schwankungen unterworfen.

Einzelheiten sind in den nachfolgenden analytischen Daten zu sehen, die überhaupt das im Voranstehenden gesagte näher illustrieren sollen.

	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	SO ₃	SiO ₂	Cl
1. <i>Solanum tuberosum</i>	60.06	2.96	2.64	4.93	1.10	16.86	6.52	2.04	3.46
2. <i>Helianthus tuberos.</i>	47.74	10.16	3.28	2.93	3.74	14.00	4.91	10.02	3.87
3. Beta: Zuckerrübe	53.13	8.92	6.08	7.86	1.14	12.18	4.20	2.28	4.81
4. <i>Brassica Raja</i>	46.93	5.65	11.33	3.68	0.61	14.51	9.62	1.06	6.59
5. <i>Daucus Carota</i>	36.92	21.17	11.34	4.38	1.01	12.79	6.45	2.38	4.59
6. <i>Cichorium Intybus</i>	38.30	15.68	7.02	4.69	2.51	12.49	7.93	4.93	6.95
7. <i>Pastinaca officinal.</i>	54.50	1.51	11.44	5.71	1.12	19.52	5.19	1.61	3.79
8. <i>Armoracia rusticana</i>	38.96	2.10	10.10	3.66	1.51	10.39	24.72	7.20	1.36
9. <i>Rhaphanus sativus</i>	21.98	3.75	8.78	3.53	1.16	11.12	7.71	8.17	4.90
10. <i>Apium graveolens</i>	43.19	—	13.11	5.82	1.41	12.83	5.58	3.85	15.87
11. <i>Allium porrum</i>	30.72	14.15	10.37	2.92	7.61	16.69	7.35	7.36	3.11
12. „ <i>Cepa</i>	34.03	2.48	22.87	4.65	2.27	17.35	5.68	8.50	2.41
13. <i>Dioscorea japonica</i>	50.70	—	10.09	7.77	2.70	4.83	5.90	—	—
14. <i>Nelumbo nucifera</i>	42.56	—	3.98	5.28	1.19	13.96	8.16	—	—
15. <i>Sagittaria sagittifol.</i>	62.11	—	1.39	3.59	0.68	14.41	4.99	—	—
16. <i>Lappa major</i>	41.61	—	10.46	19.01	2.42	8.13	—	—	—

1) STOKLASA, Compt. rend., Tome CXXVII, p. 282 (1898). — 2) HANSEN, Flora 1889, p. 408; Arbeit. bot. Inst. Würzburg. Bd. III; LEITGEB, Bot. Ztg., 1887, p. 120; Mitteil. bot. Inst. Graz (1888); ZIMMERMANN, Beiträge z. Morphol. u. Physiol. d. Pflanzenzelle, p. 311; IWANOFF, Jahrb. wiss. Bot., Bd. XXXVI, p. 361 (1901).

	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	SO ₃	SiO ₂	Cl
17. Batatas edulis	53,27	.	12,78	9,23	0,68	8,19	.	.	.
18. Colocasia antiquior.	66,0	.	4,16	6,83	1,18	9,11	.	.	.
19. Conophallus konjaku	54,52	.	12,48	5,28	0,87	6,68	.	.	.
20. Lilium tigrinum	53,50	.	1,59	3,23	0,41	10,21	.	.	.
21. Iris germanica	33,18	.	41,06	3,26	2,71	0,11	8,86	.	.
22. Dioscorea edulis	47,49	10,636	13,354	3,433	0,695	9,987	3,55	0,853	12,15
23. Odontoglossum crisp.	25,31	1,76	19,78	11,21	0,07	3,07	1,05	2,17	1,92

Die Analysen 1—12 sind dem Werke WOLFFS entnommene Mittelwerte¹⁾, die Analysen 13—20 stammen von KELLNER²⁾, 21 von PASSERINI³⁾, 22 von MOSER⁴⁾ und 23 von GRÜTZNER⁵⁾. In dem letzten Untersuchungsobjekte wurden auch Spuren von Tonerde, Mangan und Lithium gefunden.

Nach den Zusammenstellungen von WOLFF (l. c. II 134) sind ferner die bezüglich der einzelnen Aschenstoffen konstatierten Quantitätsschwankungen in ihrem relativen Verhältnisse für einige Untersuchungsobjekte folgende.

Solanum tuberosum: Kali 44—73,6 Proz.; Natron 0—17,5 Proz.; Kalk 0,4—7,2 Proz.; Magnesia 1,3—13,6 Proz.; Eisen 0—7,2 Proz.; Phosphorsäure 8,4—27,1 Proz.; Schwefelsäure 0,4—14,9 Proz.; Kieselsäure 0—8,1 Proz. und Chlor 0,7—12,6 Proz.

Futtrunkelrübe: Kali 25,6—69,4 Proz.; Natron 5,3—39,2 Proz.; Kalk 1,9—8,8 Proz.; Magnesia 2,1—7,9 Proz.; Eisen 0,3—3,1 Proz.; Phosphorsäure 2—13 Proz.; SO₃ 2—6 Proz.; Kieselsäure 0—10 Proz. und Chlor 1,9—35,5 Proz.

Turnips: Kali 26,6—62,6 Proz.; Natron 0—20,7 Proz.; Kalk 5,5—15,9 Proz.; Magnesia 1,6—6,4 Proz.; Eisen 0,2—2,9 Proz.; Phosphorsäure 5,5—18,9 Proz.; Schwefelsäure 2,6—18,1 Proz.; Kieselsäure 0—8 Proz.; Chlor 1,4—13,4 Proz.

Daucus carota: Kali 17—55,8 Proz.; Natron 10,9—34,8 Proz.; Kalk 6,9—16,5 Proz.; Magnesia 0,6—7,3 Proz.; Eisen 0—2 Proz.; Phosphorsäure 9,6—16,4 Proz.; Schwefelsäure 3,5—11,7 Proz.; Kieselsäure 0,9—5,7 Proz.; Chlor 0—10,5 Proz.

Cichorium Intybus: Kali 27,9—54,9 Proz.; Natron 2,8—24,7 Proz.; Kalk 4,4—10,8 Proz.; Magnesia 1,3—8,1 Proz.; Eisen 0,8—7,2 Proz.; Phosphorsäure 8,7—16,3 Proz.; Schwefelsäure 5,1—15,1 Proz.; Kieselsäure 1,1—17,2 Proz.; Chlor 1,8—10,6 Proz.

Rubia tinctorum: Kali 26,6—52,7 Proz.; Natron 0,4—15,9 Proz.; Kalk 11,7—36,2 Proz.; Magnesia 3,1—20,4 Proz.; Eisen 0,3—3,4 Proz.; Phosphorsäure 4,6—11,5 Proz.; Schwefelsäure 1,3—3,9 Proz.; Kieselsäure 0,6—6,1 Proz.; Chlor 2,6—13,3 Proz.

Pastinaca sativa: Kali 36,1—65,0 Proz.; Natron 0—6,1 Proz.; Kalk 7,7—16,8 Proz.; Magnesia 0—9,9 Proz.; Eisen 0—2 Proz.; Phosphorsäure 15,6—23,8 Proz.; Schwefelsäure 3,9—6,5 Proz.; Kieselsäure 0—4,1 Proz.; Chlor 2,8—4,7 Proz.

Ipomoea batatas: Kali 43,7—59,7 Proz.; Natron 1,9—10,6 Proz.; Kalk 2,4—14,0 Proz.; Magnesia 1,7—5,1 Proz.; Eisen 0,5—1,5 Proz.; Phosphorsäure 9,4—12,4 Proz.; Schwefelsäure 3,6—8,3 Proz.; Kieselsäure 0,9—7,1 Proz.; Chlor 10,7—15,1 Proz.

1) WOLFF, l. c., Bd. II, p. 125, 127, 128. — 2) O. KELLNER, Jahresber. Agrik.-Chem., 1886, p. 65; 1884, p. 111 u. 117. — 3) N. PASSERINI, ibid., 1892, p. 178. — 4) J. MOSER, Landw. Versuchstat., Bd. XX, p. 113 (1877). — 5) R. GRÜTZNER, Chem. Centr., 1895, Bd. II, p. 142.

§ 2.

Das Verhalten der Aschenstoffe während der Reifung unterirdischer Speicherorgane.

Während das Verhalten der Aschenstoffe während des Austreibens unterirdischer Reservestoffbehälter nach Beendigung der Vegetationsruhe noch so gut wie gar nicht untersucht ist, gestattet uns, eine Anzahl von analytischen Studien, die allerdings vorwiegend praktischen Zielen gewidmet waren, wenigstens ein vorläufiges Bild von der Bewegung der Mineralstoffe während des Heranwachsens und Ausreifens der unterirdischen Speicherorgane zu geben. So weit diese Untersuchungen erkennen lassen, sind die Verhältnisse jenen bei reifenden Samen nicht unähnlich. Auch hier vermindert sich der prozentische Gehalt der Trockensubstanz der Organe an Aschenbestandteilen, indem die organischen Reservestoffe in viel stärkerem Maße als die Mineralsubstanzen vermehrt werden. Fast immer deutlich ausgeprägt ist die fortschreitende prozentische Verminderung des Kalkgehaltes der Reinasche und die prozentische Vermehrung ihres Phosphorsäuregehaltes. Das Kali pflegt sich eher relativ zu vermindern; die Magnesia zeigt in einzelnen Fällen eine relative Vermehrung. Der Schwefelsäuregehalt desgleichen. Der Eisengehalt ist in der Regel in reifen Speicherorganen prozentisch geringer geworden.

In zwei an Kartoffelknollen angestellten Untersuchungen, welche bei WOLFF (l. c., Bd. I, p. 74, 75) wiedergegeben sind, treten die meisten dieser Charakterzüge hervor:

	Reinasche	Kali	Natron	Kalk	Magnesia	Eisen	Phosphorsäure	Schwefelsäure	Kiesels.	Chlor
I. Knollen 92 Tage nach d. Saat	5,76	66,3	2,6	2,9	1,4	1,6	13,0	4,5	3,6	5,1
„ 111 „ „ „ „	4,21	63,8	2,2	2,6	4,0	1,9	15,7	4,1	2,3	4,3
„ 126 „ „ „ „	4,89	63,5	1,9	3,1	3,6	2,0	14,6	5,0	2,4	5,0
„ 154 „ „ „ „	4,54	64,8	1,4	2,0	4,3	1,9	16,8	4,7	1,4	3,4
II. Knollen am 1. Juli	3,36	56,78	4,91	5,61	4,79	1,17	14,95	6,42	2,22	3,05
„ „ 29. „	2,27	62,75	1,97	2,88	4,97	0,63	13,70	8,02	2,53	4,77
„ „ 28. August	2,66	60,12	1,19	3,32	5,11	1,29	15,06	8,46	3,38	2,65
„ „ 2. Oktober	2,68	53,07	2,60	2,87	5,91	0,63	19,70	12,40	1,48	1,76

Besonders zahlreiche Untersuchungen sind der Entwicklung der Zuckerrübe gewidmet worden, bei welcher die Änderungen im Gehalte an Mineralstoffen in Beziehung zur dargereichten Düngung und in Beziehung zum Zuckergehalte der Speicherwurzel von großem praktischen Interesse waren. Von dem Gange der Veränderungen im Aschenstoffgehalte während der Ausbildung der Zuckerrübe gibt die nachfolgende Untersuchungsreihe ein Bild (WOLFF, l. c., Bd. I, p. 87).

	Reinasche	Kali	Natron	Kalk	Magnesia	Eisen	Phosphorsäure	Schwefelsäure	Kiesels.	Chlor
Wurzel am 20. Juli	7,31	48,0	14,25	3,44	7,89	0,73	15,99	4,22	3,34	2,77
„ „ 9. August	6,81	41,0	12,60	5,08	9,33	1,12	18,42	4,47	3,34	6,0
„ „ 31. „	6,66	44,69	10,38	5,47	9,17	1,52	16,82	4,97	4,70	2,95
„ „ 15. Septemb.	5,02	46,44	7,82	6,52	9,96	0,83	16,92	4,20	4,66	3,43
„ „ 30. „	4,33	48,34	6,73	6,65	8,66	0,70	18,58	4,31	3,40	3,40
„ „ 16. Oktober	3,83	44,08	5,72	6,46	10,48	1,15	17,85	8,89	3,06	2,97

Daß der Aschengehalt der Wurzeln mit zunehmender Zuckerspeicherung prozentisch abnimmt, ist eine vielfach erwähnte Erfahrung, und man findet auch hervorgehoben, daß zuckerreiche Rassen sich durch niedrigen prozentischen Mineralstoffgehalt auszeichnen [SCHNEIDEWIND und MÜLLER ¹⁾]. Entsprechend der geringen Mehrspeicherung von Kali während der Reife, schädigt Kalimangel erst dann, wenn die Kalizufuhr auf ein Minimum herabgesetzt wird [WILFARTH, RÖMER, und WIMMER ²⁾]. Sehr ausgeprägt ist der Vorteil, welchen eine gute Versorgung mit Phosphorsäure gewährt. Ist wenig P_2O_5 geboten, so wird nach WILFARTH eine zwar zuckerreiche doch kleine Wurzel erzeugt. Reichliche Darreichung von Phosphat äußert sich sowohl im gesteigerten Wachstum als im höheren Zuckergehalte [PÉLIGOT, JOULIE, PELLET ³⁾]. Nach Ermittlungen von GRÉGOIRE ⁴⁾ scheint es aber, als ob die stärkste Ausnützung und Wirkung der dargereichten Phosphorsäure in die ersten Stadien des Vegetationsganges fiele, also leicht lösliche Phosphate einen größeren Vorteil böten. Im Saft der Zuckerrübe findet sich nach PÉLIGOT viel phosphorsaures Kali und viel phosphorsaure Ammoniakmagnesia.

Für die Entwicklung von Turnips wurden folgende Befunde verzeichnet (WOLFF, l. c., Bd. I, p. 92, 93):

			Kornache	Kali	Natron	Kalk	Magnesia	Eisen	Phosphorsäure	Schwefelsäure	Kieselsäure	Chlor
I. Wurzel	2 Wochen alt		17,77	17,07	7,42	29,7	7,42	8,17	9,44	11,03	9,65	.
"	3 " "		17,73	25,52	9,60	31,0	6,86	3,29	7,69	10,05	5,89	.
"	7 " "		7,88	21,95	9,18	21,32	7,99	5,33	10,66	14,47	7,23	2,39
"	13 " "		11,34	32,36	14,53	8,47	4,50	6,26	13,67	12,26	5,56	3,10
"	18 " "		8,85	41,81	9,33	8,25	4,07	1,81	15,03	12,54	2,60	5,90
"	21 " "		9,16	43,12	9,32	9,28	3,82	1,75	16,92	11,14	1,31	4,38
II. Wurzel am	7. Juli		15,80	21,95	9,88	13,99	9,39	5,99	12,83	10,78	10,69	5,83
"	" 11. August		7,74	36,29	15,88	9,61	4,59	2,52	13,73	10,40	2,86	5,30
"	" 1. September		8,96	33,30	11,15	9,76	4,68	1,59	12,65	19,03	3,12	6,21
"	" 5. Oktober		9,32	31,40	12,40	13,58	5,57	1,54	11,38	14,64	3,48	6,54

Für die Wurzel von *Daucus carota* (l. c., p. 96):

Am 25. Juli	6,51	28,67	34,67	8,75	5,72	0,39	13,19	4,44	2,19	2,56
" 14. August	7,04	26,29	39,50	7,68	6,14	0,53	12,27	4,41	1,27	2,48
" 4. September	6,29	29,11	29,50	10,24	6,75	0,89	14,56	4,52	3,34	1,41
" 19. "	6,01	22,19	33,99	10,85	6,35	0,45	16,11	7,27	1,04	2,26
" 10. Oktober	6,04	30,48	28,86	11,53	6,46	0,49	14,99	3,49	2,08	2,09

Cichorium Intybus (l. c., p. 97):

Wurzel 40 Tage alt	8,05	47,75	16,67	15,52	1,88	1,06	4,41	5,53	1,53	5,42
" 50 " "	5,43	47,22	18,41	13,44	2,45	0,87	4,58	5,09	1,21	7,61
" 60 " "	4,11	43,75	18,51	12,39	3,66	1,25	6,81	5,42	0,96	9,64
" 70 " "	3,68	44,02	16,09	9,25	5,19	0,91	10,08	5,05	0,78	9,86
" 80 " "	3,22	42,58	16,29	8,42	5,48	0,97	11,64	5,67	0,98	9,81
" 90 " "	2,89	43,21	15,87	7,43	5,76	0,71	11,97	5,04	0,95	10,94
" 100 " "	3,06	39,92	18,66	8,44	4,68	1,21	11,84	5,73	1,09	10,54
" 110 " "	2,91	38,41	18,90	8,21	4,80	0,91	12,17	6,48	1,19	10,49
" 120 " "	2,91	38,91	18,74	7,81	4,71	1,00	12,31	6,17	0,94	10,64
" 130 " "	2,94	38,48	18,40	7,74	4,97	0,89	12,80	6,61	1,07	10,65

1) W. SCHNEIDEWIND u. H. C. MÜLLER, Journ. f. Landw., Bd. XLIV, p. 1 (1896). Vgl. auch PAGNOUL, Compt. rend., Tome LXXX, p. 1010 (1875). — 2) H. WILFARTH, RÖMER u. WIMMER, Zeitschr. Ver. f. Rübenzuckerind., 1901, p. 993. — 3) E. PÉLIGOT, Compt. rend., Tome LXXX, p. 219, 133 (1875); H. JOULIE, ibid., Tome LXXXII, p. 290 (1876); PELLET, Ann. chim. phys. (5), Tome XVI, p. 145 (1879). — 4) ACH. GRÉGOIRE, Chem. Centr., 1903, Bd. II, p. 59.

Bei *Hyacinthus orientalis* hat VAN ROJEN¹⁾ bestimmt, wie viel Mineralstoffe in absoluter Menge von der Zwiebel von der Blütezeit an bis zur Entnahme aus dem Boden nach erlangter Reife aufgenommen werden. Es vermehrte sich die ursprünglich noch vorhandene Mineralstoffmenge in drei Versuchen um 281,5 Proz., 178,02 Proz. und 67,7 Proz.

Dem Gesagten ist zu entnehmen, daß gewiß ein kompliziertes Spiel von Regelungen der Aufnahme der zur Verfügung stehenden Aschenstoffe unterläuft, ehe das Organ seine definitive Mischung von Mineralstoffen in geeigneter Quantität besitzt. Wie überall bei Vorgängen der Stoffaufnahme durch den Organismus, ist es auch hier kein einfaches physikalisches Gleichgewicht, welches sich zwischen Außenlösung und Zellinhalt herstellt, sondern es ist in erster Reihe die Plasmahaut mit ihren charakteristischen Fähigkeiten, welche die Regulation des Prozesses bestimmt. In Hinsicht auf diesen Punkt sind die Erfahrungen lehrreich, welche NATHANSOHN²⁾ an Querscheiben von Dahliaknollen sammelte. An dem Preßsaft der vorher in Salzlösungen verschiedener Konzentration eingelegten Querscheiben ließ sich leicht durch quantitative Bestimmung kontrollieren, wie groß die Zellsaftkonzentration in Bezug auf das dargebotene Salz gegenüber der Außenflüssigkeit war. In vielen Fällen war ein annähernd der Konzentration der Außenlösung proportionales Ansteigen und Fallen der Innenkonzentration sicher zu stellen. Meist wurde aber auch in verdünnten, lange nicht plasmolytisch wirksamen Lösungen, die Konzentration der äußeren Lösung selbst annähernd nicht erreicht. Auch dann, wenn die vorher durch Einlegen in Salzlösung auf eine gewisse Konzentration des Zellsaftes gebrachten Präparate in verdünntere Salzlösung versetzt wurden, stellte sich im Zellsafte nicht die äußere Konzentration wieder her. Natürlich können diese ersten experimentellen Erfahrungen über Stoffregulation noch nicht im entferntesten ein Verständnis für die Art und Weise des elektiven Aufnahmenvorganges im normalen Leben vermitteln, zeigen aber doch, daß wir in erster Linie auf die Erforschung der Eigentümlichkeiten der Plasmahaut angewiesen sind, welche veränderliche Eigenschaften des Organs bedingen, und daher in ihren Wechselwirkungen mit den äußeren Faktoren einem näheren Studium zu unterziehen sind.

Achtundfünfzigstes Kapitel: Die Mineralstoffe von Stammknospen und ihr Verhalten beim Austreiben.

Nur wenige Fälle sind hier eingehender studiert. SCHRÖDER³⁾ verdanken wir nähere Feststellungen über das Verhalten der Mineralstoffe beim Austreiben der Knospen von *Acer platanoides*. Die Aschenbestandteile, deren die jungen Triebe in ihrem Stoffwechsel und Wachstum benötigen, werden zum größten Teile aus dem Vorrat geschöpft, welcher in den Achsenorganen aufgespeichert liegt. Weder die Knospen selbst mit ihren eigenen aufgestapelten Materialien, noch die direkte Auf-

1) A. F. VAN ROJEN, Biedermanns Centr., 1879, p. 360. — 2) A. NATHANSOHN, Jahrb. wiss. Bot., Bd. XXXIX, p. 607 (1904). — 3) J. SCHRÖDER, Suppl. Tharander forstl. Jahrbuch, 1878, p. 173.

nahme der Mineralstoffe aus dem Boden durch die Wurzeln des Baumes können den notwendigen Bedarf decken. Am stärksten ist die Entnahme an Phosphorsäure aus den Achsenteilen, aber auch der Zustrom von Kali nach den Knospen ist ein erheblicher; weniger vermindert wird der Magnesiavorrat der Achsenorgane. In Bezug auf die Mineralstoffe ist daher die Bedeutung der Knospen selbst als Reservestoffbehälter gewiß nicht groß. Ähnlich scheinen aber die Verhältnisse auch bei anderen Holzpflanzen zu liegen. Nach DESBARRES¹⁾ enthalten junge entrindete Zweige von *Rhus elegans* im Winter und nach der Knospenentfaltung im Frühjahr:

	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.
Im Winter:	1,60 Asche,	4,56 P ₂ O ₅ darin:	22,76 K ₂ O;	42,62 Kalk
Im Frühjahr:	1,23 „	3,42 „	21,47 „	41,41 „

Die Sprossen japanischer Bambusaarten enthalten nach KELLNER²⁾ 1,18 Proz. Asche. Auch bei Bambusa wandern nach SHIBATA³⁾ Feststellungen die Mineralstoffe rasch von den Rhizomen aus, und speziell Phosphorsäure und Magnesia ließen sich in den Prokambialsträngen der wachsenden Spitzen direkt nachweisen. Magnesia soll hier in den Reservestoffbehältern, hauptsächlich in den Siebröhren, reichlich vorkommen.

Wiederholt war endlich das Zuckerrohr Gegenstand von Aschenanalysen. KNOP⁴⁾ fand in gesunden Sprossen 2,333 Proz. Aschenbestandteile. Hiervon entfielen auf SiO₂ 0,810, CaO 0,06, MgO 0,162, P₂O₅ 0,070, SO₃ 0,080, Cl 0,289, K₂O 0,861, Na₂O 0,001 Proz. der Trockensubstanz. Über die von diesem Forscher für schizophyllumkrankes Zuckerrohr, sowie über die von STUTZER⁵⁾ für serehrkrankes Zuckerrohr mitgeteilten Aschenanalysen läßt sich kaum eine sichere Meinung äußern, da die gefundenen Veränderungen: Steigen des Aschengehaltes resp. Verminderung von Schwefel und Kali schwer zu erklärende sekundäre Folgen tiefgreifender Stoffwechselstörungen darstellen. Daraus folgt, daß wenig Wahrscheinlichkeit besteht, etwa der Serehrkrankheit durch eine passende Mineraldüngermischung beizukommen. SPRANKLING⁶⁾ hat für das Zuckerrohr festgestellt, daß die wachsenden oberen Teile der Sprosse reich an Phosphaten sind, während die aufgenommene Kieselsäure in die Blätter befördert und daselbst gespeichert wird. Im Anschlusse an die Befunde von SHIBATA darf man vielleicht annehmen, daß der Transport von Magnesiaverbindungen und Phosphorsäure zum großen Teile durch die Siebröhren vollzogen wird. Übrigens hat auch früher schon ZACHARIAS⁷⁾ im Siebröhreninhalte von *Cucurbita pepo* Magnesia und Phosphorsäure nachgewiesen. Sphärite von phosphorsaurer Magnesia sah HANSEN⁸⁾ in Zuckerrohrstämmen nach Einlegen derselben in Alkohol in zahlreichen Parenchymzellen auftreten. Bei der Composite *Hebeclinium* (*Eupatorium*) *macrophyllum* sollen nach dem gleichen Verfahren Gips sphärite zu erhalten sein.

Auch die für Spargelsprosse (im Austreiben) bei WOLFF gegebenen Mineralstoffbestimmungen lassen vermuten, daß sich die Vorgänge bei

1) DESBARRES, Biedermanns Centr. Agrik.-Chem., 1879, p. 946. — 2) O. KELLNER, Jahresber. Agrik.-Chem., 1886, p. 357. — 3) K. SHIBATA, Journ. Coll. Scienc. Tokyo, Vol. XIII, p. 329 (1900). — 4) KNOP, Landw. Versuchstat., Bd. XXX, p. 277 (1884). — 5) A. STUTZER, ibid., Bd. XL, p. 325 (1892). — 6) SPRANKLING, Proc. chem. soc., Vol. XVIII, p. 196 (1902). — 7) E. ZACHARIAS, Bot. Ztg., 1884, p. 65. — 8) A. HANSEN, Arbeit. bot. Inst. Würzburg, Bd. III, p. 115 (1884).

der Mineralstoffresorption von Knospen jenen von keimenden Samen etc. anreihen.

	Reinasche	Kali	Natron	Kalk	Magnesia	Eisen	Phosphor- säure	Schwefel- säure	Kiesel- säure	Chlor
Asparagus:										
Maxim.	10,5	39,2	41,1	18,1	6,3	5,8	21,9	7,9	13,7	7,9
Mittel	7,26	24,04	17,08	10,85	4,32	3,38	18,57	6,18	10,09	5,93
Minim.	5,5	6,0	4,0	5,1	3,0	0,9	13,8	4,1	0,7	4,4
Betula, Früh- jahrsknospen:	4,0	23,56	.	21,42	11,2	0,75	28,14	8,97	0,77	2,53

Neunundfünfzigstes Kapitel: Die Mineralstoffe des Holzes der Bäume.

Das massiv entwickelte wasserleitende System der holzigen Achsen bildet ein bequem zugängliches Untersuchungsmaterial beim Studium der Physiologie der Mineralstoffe. Spezielles Interesse bieten die Aschenstoffe der holzigen Stammteile deswegen, weil sie die Leitungswege der durch die Wurzeln aufgenommenen Mineralstoffe einschließen. Schon ältere Untersucher, wie HJELM, BERTHIER, C. SPRENGEL u. a.¹⁾ bemühten sich, genaue Aschenanalysen verschiedener Holzarten zu gewinnen; in neuerer Zeit wurde durch eine Anzahl trefflicher forstbotanischer Arbeiten das Wesentlichste über die Verteilung der Mineralstoffe im Holze der Bäume bereits festgestellt.

Der Totalgehalt an Aschenstoffen im gesamten Holzkörper ist in der Regel ein relativ kleiner, beträgt oft weniger als 1 Proz. der Trockensubstanz und geht relativ nicht häufig bis auf 3—4 Proz. der Trockensubstanz hinauf; auch in hochgradig „verkernten“ Hölzern ist dieser Gehalt an Mineralstoffen nicht überschritten. Das Minimum des Gesamtholzaschengehaltes dürfte bei 0,2 Proz. liegen. Beobachtungen von SCHROEDER²⁾ lehrten, daß man durch Auslaugen mit Wasser von den Aschenstoffen des Fichtenholzes einen erheblichen Teil entfernen kann; nicht ausgelaugtes Holz enthielt 0,232 Proz., ausgelaugtes Holz 0,183 Proz. der Trockensubstanz an Aschenbestandteilen. Es ist aber der weitaus größere Teil demnach in Form wasserunlöslicher Verbindungen zugegen, wozu u. a. unlösliche Zellmembranstoffe und unlösliche Einlagerungen gehören. Anderweitige Untersuchungen über diese Frage sind allerdings noch nicht angestellt.

Es ist a priori zu erwarten, daß das lebhaft funktionierende Splintholz sich in bezug auf seine Aschenstoffe von den älteren Holzteilen desselben Stammquerschnittes merklich unterscheiden dürfte, was auch experimentell bestätigt wurde. Schon SPRENGEL gab an, daß das Kern-

1) J. HJELM, *Crells Ann.*, 1784, Bd. I, p. 450; P. BERTHIER, *Ann. chim. phys.* (2), Tome XXXII, p. 240 (1826); C. SPRENGEL, *Journ. prakt. Chem.*, Bd. I, p. 138 (1834); L. HOFFMANN, *Lieb. Ann.*, Bd. LVI, p. 125 (1845); C. BISCHOF, *Journ. prakt. Chem.*, Bd. XLVII, p. 193 (1849); A. MÜLLER, *ibid.*, p. 335. — 2) J. SCHROEDER, *Tharander forstl. Jahrb.*, Bd. XXIV, p. 55 (1874).

holz aschenstoffärmer ist als das Splintholz. Dies ist in der Tat oft der Fall, wenn im Kernholze nicht massenhafte Kalkeinlagerungen vorhanden sind. *Olea europaea* enthält nach BECCHI¹⁾ im Splint 5,04 Proz., im Kernholze 1,42 Proz. Aschenstoffe. Bei *Larix decidua* fand WEBER²⁾ in zwei Analysen den Reinaschegehalt des Splintholzes zu 2,70 Proz. und 2,29 Proz. der Trockensubstanz, während das Kernholz 1,77 Proz. und 0,98 Proz. Aschenstoffe aufwies. Bei *Populus tremula* fand hingegen v. BRANKE³⁾ die Differenzen im Aschengehalte von Splint und Kernholz nicht scharf ausgeprägt. Ein 50-jähriger *Quercus*stamm, welchen WEBER⁴⁾ untersuchte, enthielt im Splintholze 0,5 Proz., im Kernholze 0,22 Proz. der Trockensubstanz an Reinasche, während ein 345-jähriger Stamm die Werte 0,28 Proz. für Splint und 0,22 Proz. für Kernholz ergab. Für *Fagus silvatica* liegen differierende Angaben vor. WEBER⁵⁾ fand in einem 220-jährigen Stamm im Splint 0,42 Proz., im Kernholze 0,37 Proz. der Trockensubstanz an Reinasche. ZIMMERMANN⁶⁾ aber konstatierte bei der Untersuchung eines 94-jährigen Rotbuchenstammes für die einzelnen konzentrischen Holzschichten an Aschengehalt:

Jahresring	1—15	15—25	25—35	35—45	45—60	60—83	83—94 (Splint)
Aschengehalt	1,162	0,825	0,645	0,612	0,555	0,458	0,205 Proz.
CaCO ₃ -Gehalt	0,579	0,251	Spur	Spur			

Voraussichtlich liegt dies begründet in den verschieden stark entwickelten Kalkeinlagerungen des Kernholzes. Bei *Betula alba* dürften nach SCHROEDERS⁷⁾ Analysen ebenfalls Kalkeinlagerungen vorkommen. Hier ergab sich:

	an Reinasche	CaO	MgO
im Splintholze	0,22 Proz.	0,066	0,018
„ Kernholze	0,40 „	0,149	0,036

Die Ablagerungen von Calciumkarbonat verursachen in anderen Fällen eine viel bedeutendere Steigerung des Aschengehaltes des Kernholzes gegenüber dem Splint. So fand MOLISCH⁸⁾ bei *Ulmus campestris* im Kernholze 2,2 Proz., im Splint 1,34 Proz. Asche; bei *Zygophyllum arboreum* im Kernholze 3,65 Proz., im Splint 1,21 Proz. Aschenbestandteile. ZIMMERMANN konstatierte für das Kernholz der Wurzel einer 102-jährigen *Ulmus effusa* im innersten Kernholze sogar 8,862 Proz. Aschenstoffe, davon 6,651 Proz. CaCO₃, in den mittleren Holzlagen war 3,271 Proz. Reinasche mit 2,427 Proz. CaCO₃ vorhanden. Auch im Kernholze von *Vitis vinifera* ist nach den Analysen von KREMLA⁹⁾ im Kernholze der Aschenstoffgehalt infolge von Kalkablagerungen bedeutend höher als im Splinte; analog verhielt sich auch das Wundkernholz. Vielleicht gibt es aber auch Fälle, in welchen das Kernholz, ohne daß in demselben Kalkablagerungen reichlich zugegen sind, sich aschenstoffreicher erweist als der Splint und die bisherigen Befunde müssen nicht ausnahmslos gelten.

1) E. BECCHI, zit. WOLFF, Aschenanalysen, Bd. II, p. 103. — 2) R. WEBER, Allg. Forst- u. Jagdztg., 1873, p. 367; Forstl. naturw. Zeitschr., Bd. II, p. 209 (1893). — 3) v. BRANKE, Just bot. Jahresber., 1883, Bd. I, p. 58. — 4) WEBER, 1876, zit. bei WOLFF, Aschenanalysen, Bd. II, p. 78. — 5) R. WEBER, zit. bei WOLFF, l. c., p. 68. — 6) H. ZIMMERMANN, Zeitschr. angew. Chem., 1893, p. 426. — 7) J. SCHROEDER, 1865, zit. bei WOLFF, Bd. I, p. 122. — 8) H. MOLISCH, Sitz.-Ber. Wien. Akad., Bd. LXXXIV, Juni 1881. — 9) H. KREMLA, Jahresbericht u. Programm der k. k. önolog. u. pomolog. Lehranstalt Klosterneuburg, 1896. Vgl. auch NESSLER, Landw. Versuchstat., Bd. XIV, No. 2 u. 3 (1873).

Der Aschenstoffgehalt des Holzes ändert sich auch mit der Region des Baumes und nimmt nach den Enden der Wasserbahnen hin zu. Im Gipfel der Bäume und in den Ästen ist das Holz durchschnittlich aschenstoffreicher als in den basalen Stammportionen. So enthielt in Untersuchungen von SCHÜTZE¹⁾ *Pinus silvestris* im Wurzelstück 0,312 Proz., im Stamme in Brusthöhe 0,334 Proz., in der Stammmitte 0,318 Proz., im Gipfel 0,315, im Astholze 1,224 Proz. Reinasche in der Trockensubstanz. Bei *Picea excelsa* fand SCHROEDER²⁾ im Stammholze 0,169 Proz., im Gipfelstück 0,26 Proz., in über 1 cm starken Ästen 0,32 Proz. Aschenstoffe; bei *Abies pectinata* fand derselbe Autor³⁾ im Stamme 0,253 Proz., im Gipfel 0,234 Proz., im Astholze 0,303 Proz. Asche: und in *Betula alba* in den peripheren Lagen des Stammholzes 0,160 Proz., im Zweigholze 0,64 Proz. Reinasche in der Trockensubstanz⁴⁾. Dies hängt wahrscheinlich mit der nach dem distalen Ende des Holzkörpers zu relativ zunehmenden Splintholzquantität zusammen.

Mit der relativen Zunahme an nicht mehr funktionierenden Holzschichten während des Älterwerdens des Baumes hängt es wieder zusammen, wenn das Totalholz alter Bäume aschenstoffärmer wird, als das Gesamtholz junger Stämme. So geben Zahlen von WITTSTEIN⁵⁾ an, für das Stammholz der Fichte mit 135 Jahren 0,33 Proz. Asche, mit 172 Jahren 0,46 Proz. Asche, mit 220 Jahren 0,38 Proz. Asche. WEBER⁶⁾ fand für den entrindeten Stamm von *Fagus silvatica* mit 10 Jahren 0,56 Proz., mit 20 Jahren 0,46 Proz., mit 40 Jahren 0,45 Proz., mit 50 Jahren 0,36 Proz. Aschengehalt; für entrindete Eichenstämmen von 15 Jahren 0,53 Proz., von 25 Jahren 0,41 Proz. Reinasche im Holze.

Schwankungen des Aschenstoffgehaltes im Holze mit der Jahreszeit haben sich in einer Reihe von Untersuchungen ergeben. Zum Teile lassen sich dieselben wohl mit der verschiedenen Intensität des Wachstums im Holzzuwachse, auch mit dem verschieden starken Strome von gelösten Mineralsubstanzen, der sich durch den Holzkörper bewegt, in Verbindung bringen. Doch ist eine vollständige Erklärung der Erscheinung nach dem heutigen Stande der Forschung noch kaum möglich. Zur Zeit lebhafter Vegetationstätigkeit wurde der Aschengehalt des Holzes oft merklich höher gefunden. So enthielt in (älteren) Analysen von STAFFEL⁷⁾ das junge Holz von *Aesculus* am 6. Mai 10,91 Proz. Reinasche, am 1. September 3,38 Proz.; *Juglans regia* im jungen Holze am 31. Mai 10,03 Proz., am 27. August 2,99 Proz. Reinasche. DITTMANN⁸⁾ fand wieder im entrindeten Rotbuchenstamme am

30. Jan.	31. März	29. April	29. Mai	28. Juni	24. Sept.	22. Nov.
Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.
0,503	0,467	0,466	0,411	0,383	0,475	0,452 an Asche.

Auch für die Eiche fand DITTMANN nur kleine Schwankungen:

1. I.	31. III.	29. IV.	29. V.	28. VI.	27. VII.	26. VIII.	24. IX.	24. X.	22. XI.	21. XII.
Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.
0,489	0,509	0,518	0,477	0,455	0,450	0,512	0,473	0,524	0,475	0,482

1) W. SCHÜTZE, Allg. Forst- u. Jagdztg., 1876, Bd. VIII, p. 371. — 2) J. SCHROEDER, Tharander forstl. Jahrb., Bd. XXIV, p. 257 (1874). — 3) Derselbe: Forstchem. u. pflanzenphysiol. Untersuch., 1. Heft (1878). — 4) Derselbe in WOLFF, l. c., Bd. I, p. 122. — 5) WITTSTEIN, Hennebergs Journ. Landw., 1855. — 6) R. WEBER, Forstl. Blätter v. Grunert, 1876, p. 257. — 7) STAFFEL, Liebig-Kopps Jahresber. Chem., 1850, Tab. D. — 8) G. DITTMANN, bei WOLFF, l. c., Bd. II, p. 71.

aus denen man kaum irgend eine Folgerung ziehen kann. Doch treten Steigerungen des Holzaschengehaltes im Frühling auch in neueren Analysen von SCHROEDER¹⁾ hervor. Für *Picea excelsa* ergab sich

	im April Proz.	August Proz.	November Proz.	Februar Proz.	
Außenholz	0,226	0,229	0,252	0,199	Asche
Innenholz	0,201	0,224	0,236	0,189	„
Gesamtholz	0,213	0,223	0,243	0,194	„
Wassergehalt des frischen Holzes	43,55	39,84	41,29	39,51	

Bei *Acer platanoides* enthielt das Stammholz am 5. April 0,407 Proz., am 18. Mai 0,292 Proz. Aschenstoffe. Bei *Populus tremula* fand v. BRANKE am meisten Aschenstoffe im Winterholze, im Sommer erfolgte eine Verminderung, im Herbste trat im Splint bereits wieder Vermehrung des Aschengehaltes ein; im Kernholze war dieser Übergang unbestimmt. Nach diesen Angaben würden hier die Aschenstoffe der Reservematerialien (K, PO₄, Mg) für die gesamten Mengenverhältnisse entscheiden. Natürlich ist in diesen und anderen Fällen auch die Translokation der in den holzigen Achsen gespeicherten Reservematerialien mit ihren Aschenstoffen mitzubetrachten, was in den bisherigen Untersuchungen noch kaum ausreichend geschehen ist.

Der Kaligehalt der Holzasche, um mit der Behandlung der einzelnen Bestandteile der Reinasche des Holzkörpers zu beginnen, schwankt je nach der Pflanzenart innerhalb sehr weiter Grenzen. Dabei spielt natürlich der relative Gehalt an Kalk und deren Mineralstoffen eine wichtige Rolle. Kalireiches Holz besitzen *Abies pectinata* (bis 44,62 Proz.), *Juglans nigra* (bis 39 Proz.), *Rubus fruticosus* (29 Proz.), *Quercus* (39 Proz.), *Fagus silvatica* (bis 38 Proz. der Reinasche). Werte zwischen 10—20 Proz. werden aber viel häufiger gefunden, auch weniger als 10 Proz.; Werte von weniger als 5 Proz. K₂O in der Reinasche werden wiederum selten gefunden.

Nach den Feststellungen von SCHROEDER an Fichtenholz ist hier fast $\frac{3}{4}$ des Gesamtkali durch Wasser aus dem Holze extrahierbar, findet sich also in Form von wasserlöslichen anorganischen und organischen Verbindungen. Weitere Erfahrungen müssen erst zeigen, ob dieses Verhältnis allgemeiner zutrifft.

Das Splintholz pflegt in seiner Asche meist mehr Kali zu enthalten als das ältere Holz, doch fehlt es diesbezüglich nicht an Ausnahmen. Als Zahlenbeispiele mögen dienen:

	Kaligehalt in Splint	in Kernholz	
bei <i>Larix</i>	28,17	12,49	Proz. der Reinasche
<i>Olea europaea</i>	13,0	20,94	„ „ „
<i>Betula alba</i>	20,78	10,11	„ „ „
<i>Fagus silvatica</i>	24,42	26,83	„ „ „
<i>Quercus</i> 50 Jahre	36,66	26,17	„ „ „
„ 345 „	32,41	48,02	„ „ „

und so gab auch DAUBE²⁾ an, daß das Kernholz von Lärche, Kiefer, Eiche, Buche und Fichte ärmer an Kali sei als der Splint, während

1) J. SCHROEDER. *Tharander forstl. Jahrb.*, Bd. XXIV, p. 177 (1874); *Forstchem. u. pflanzenphys. Unters.*, Heft 1 (1878). — 2) W. DAUBE. *Forstl. Blätter*, Bd. VII, p. 177 (1883). Andere Angaben bei RAMANN, *Zeitschr. Forst- u. Jagdwesen*, 1883. p. 1.

WEBER¹⁾ im Gegensatze hierzu bei der Rotbuche eine starke Zunahme des Kaligehaltes im Holze vom Splint gegen den Kern zu konstatierte. Worauf die Kaliausammlung im Kernholze beruht, ist noch nicht sicher gestellt. Bei *Larix* fand aber auch WEBER²⁾ im Splint mehr Kali als in dem Kernholze: Kernholz 0,210 Proz. und 0,123 Proz., Splintholz 0,707 Proz. und 0,645 Proz. K_2O in der Reinasche; hier ist übrigens auch der Kalkgehalt im Kernholze nicht relativ so groß, als daß die Differenz im Kaligehalte auf diesen Faktor zurückgeführt werden könnte. Bei Buchen, die reichlich Samen produzierten, fand WEBER³⁾ den Splint besonders reich an Kali und Mg, während der PO_4 -Gehalt sich gegen spärlich fruktifizierende Bäume nur wenig unterschied.

Einer Klärung bedarf noch die Differenz im Kaligehalte des Holzes aus verschiedenen Regionen des Baumes. Bei *Abies pectinata* fand SCHROEDER im Stammholze am meisten K_2O (44,62 Proz. der Reinasche) im Gipfelholze 35,12 Proz., im Holze älterer Äste 28,91 Proz. Bei *Picea excelsa* waren erhebliche Differenzen überhaupt nicht zu konstatieren. Hingegen fand SCHÜTZE⁴⁾ bei *Pinus silvestris* im Wurzelstück 17,34 Proz., im Stamm in Brusthöhe 12,31 Proz., in der Stammitte 12,03 Proz., im Gipfel 16,08 Proz., im Astholze 25,71 Proz. der Holz asche an K_2O ; hier tritt eine Steigerung des Kaligehaltes nach den jungen Teilen des Holzes zu deutlich hervor. Dasselbe ist übrigens auch der Fall in älteren bei WOLFF (l. c., Bd. I, p. 122) mitgeteilten Analysen des Birkenholzes von MALAGUTI-DUCHOCHER und BERTHIER.

Die von STAFFEL, SCHROEDER und anderen Autoren beobachtete Vermehrung des Kaligehaltes des Holzes im Frühjahr kann mit der Lösung der Reservestoffe und deren Translokation in Zusammenhang gebracht werden. So enthielt das Holz von *Aesculus* am 6. Mai 64,19 Proz., am 1. September 19,42 Proz. der Reinasche an Kali, *Juglans* am 31. Mai 42,74 Proz., am 27. August 15,29 Proz. Kali; *Acer platanoides* am 5. April 30,46 Proz., am 18. Mai 19,91 Proz. in der Holz asche. In den von DITTMANN für Eiche und Rotbuche mitgeteilten Zahlen sind hingegen die Schwankungen (vielleicht durch Kompensation mehrerer Umstände) sehr gering. Wie SCHROEDER zeigte, ist die Kalizunahme im Splint im Frühjahr größer als die Zunahme im Innenholze. Fichtenholz enthielt in

	April	August	Novemb.	Februar	
Außenholz	23,36	17,81	21,22	22,12	Proz. K_2O in der Reinasche
Innenholz	18,25	17,27	15,25	18,20	" " " " "

Das sommerliche Minimum des Kaligehaltes in der Holz asche fand von BRANKE auch bei *Populus tremula* wieder.

Der Natrongehalt der Holz asche ist meist wohl recht gering: $\frac{1}{2}$ —2 Proz. Er steigt bei *Prunus avium* bis auf 10,13 Proz., *Ulmus campestris* 13,72 Proz., *Sorbus Aria* 15,93 Proz.⁵⁾, bei *Prosopis Algarobilla* bis 12,45 Proz., *Machaerium fertile* 11,26 Proz. [SIEWERT⁶⁾]; Holz von *Pinus montana* ergab in einer Analyse von WITTSTEIN (1850)⁷⁾ sogar 24,46 Proz. Na_2O in der Asche; hingegen fand SIEWERT in der Asche des Holzes von *Tectona grandis* nur 0,04 Proz. Na_2O . Die bezüglich des Kaligehaltes im Holze festgestellten Schwankungen in der Quantität

1) WEBER, Bot. Centr., Bd. XXXII, p. 314 (1887). — 2) R. WEBER, Forstl. naturwiss. Ztg., Bd. II, p. 209 (1893). — 3) WEBER, ibid., Bd. I, p. 13 (1893). — 4) W. SCHÜTZE, Zeitschr. Forst- u. Jagdwesen, Bd. VIII, p. 371 (1876). — 5) Nach älteren Analysen mitgeteilt von WOLFF, Bd. I, p. 129. — 6) M. SIEWERT bei WOLFF, Bd. II, p. 105. — 7) Vgl. WOLFF, Bd. I, p. 126.

ließen sich für Natron nicht eruieren. Kernholz scheint meist weniger Natron zu führen als Splintholz. In SCHROEDERS Auslaugungsversuchen enthielt Fichtenholz vor der Extraktion mit Wasser 1,67 Proz. Na_2O , ansgelaugtes Holz 2,74 Proz.; im Extrakte waren nur 4,12 Proz. des veraschten Rückstandes an Natron zugegen; es scheint also ein erheblicher Teil des Natrongehaltes mit Wasser nicht extrahierbar zu sein. Die individuellen Schwankungen des Natrongehaltes der Holzasche sind übrigens sehr groß.

Kalk prävaliert meist unter den Aschenbestandteilen des Holzes und macht sehr häufig über $\frac{3}{4}$ des gesamten Holzaschengewichtes aus, indem oft 60—78 Proz. CaO in der Reinasche von Holz gefunden werden. Die meisten Hölzer sind entschieden kalkreich zu nennen, doch gibt es auch beträchtlich kalkärmere Holzarten. Zu den kalkreichen Holzpflanzen gehören (nach WOLFFS Zusammenstellungen):

<i>Tilia grandifolia</i>	75,92	Proz. CaO in der Reinasche
<i>Robinia pseudacacia</i>	58,30	" " " " "
<i>Citrus Aurantium</i>	68,88	" " " " "
<i>Sorbus Aucuparia</i>	76,13	" " " " "
<i>Fraxinus excelsior</i>	62,14	" " " " "
<i>Populus tremula</i>	66,5	" " " " "
<i>Ulmus campestris</i>	77,31	" " " " "
<i>Fagus silvatica</i>	60,25	" " " " "
<i>Quercus pedunculata</i>	76,27	" " " " "
<i>Caesalpinia Sappan</i>	77,77	" " " " "

Kalkarmes Holz besitzen:

<i>Rubus fruticosus</i>	29,57	Proz. CaO
<i>Abies pectinata</i>	10,17	" "
<i>Tectona grandis</i>	31,35	" "
<i>Machaerium fertile</i>	22,13	" "
<i>Picea excelsa</i>	29,41	" "

Über die Quantitätsschwankungen, welche der Kalkgehalt im Holze derselben Pflanzenart zeigen kann, geben nachstehende, ebenfalls dem Werke von WOLFF entnommene Beispiele Aufschluß.

<i>Fagus silvatica</i> : 10—20-jähr. Stammholz ohne Rinde	26,3—33,5	%	} CaO in der Rein- asche
" " : 50—90-jähr.; Scheitholz	36,2—49,5	%	
<i>Quercus pedunculata</i> : 15—25-jähr. Stammholz ohne Rinde	19,0—27,6	%	
<i>Betula alba</i> : Holz ohne Rinde	19,5—45,8	%	
<i>Pinus silvestris</i> : Scheitholz	41,5—62,1	%	
<i>Larix decidua</i> : Stammholz ohne Rinde	33,7—61,9	%	
<i>Picea excelsa</i> : " " "	26,3—39,8	%	

Ein vikariierendes Verhältnis des Gehaltes an Kalk zum Gehalte des Holzes an Kieselsäure ergab sich bisher nur in einzelnen Fällen, auf welche noch zurückzukommen sein wird. Als wichtiger Membranstoff („Gerüstsubstanz“) und als ein Stoff, welcher bei der „Verkernung“ des Holzes hervorragend beteiligt ist, findet sich Kalk meist weitaus reichlicher im älteren Holze als im Splint. Nach Daten der WOLFFSchen Zusammenstellungen enthalten:

	I bei	II Larix	III Betula	IV Fagus 220 ann.	V Quercus 345 ann.	V 50 ann.
Kernholz	49,27	49,82	42,55	23,78	36,89	Proz. CaO
Splintholz	39,09	41,11	34,67	25,12	26,40	" "

So wie der sub IV angeführte Fall von *Quercus*, ergab auch eine von WEBER für *Larix* angestellte Analyse, daß in selteneren Vorkommnissen der Splint sogar etwas kalkreicher sein kann als die alten Holzschichten.

Die Untersuchungen von MOLISCH¹⁾ über das Holz der Ebenaceen und über die Ablagerung von Calciumkarbonat im Stamme dikotyler Holzgewächse haben auf die weitverbreitete Erscheinung aufmerksam gemacht, daß im Kernholze und im Wundholze vieler holziger Dikotyledonen die Gefäße mit dichten Füllmassen von kohlensaurem Kalk erfüllt sind, welche im Querschnitte oft sphäritartige Struktur zeigen. Solches kristallinisches Calciumkarbonat findet sich aber auch in Tracheiden, Holzfasern und Parenchymzellen des Kernholzes. Zunächst bildet sich die Verkalkung als dünne Schicht an der Zellwand aus, bis sie als solider Embolus das Zellumen völlig verlegt.

HART²⁾ fand in Rissen und Sprüngen des Stammes von *Hieronyma alchorneoides* Ablagerungen, welche zu 86 Proz. aus kohlensaurem Kalk bestanden. Daß die im Holze vorkommenden Kalkverbindungen wasserunlöslich sind, geht auch aus den Auslaugungsversuchen von SCHROEDER hervor; nicht ausgelaugtes Fichtenholz enthielt 32,06 Proz., ausgelaugtes Holz 38,35 Proz., der Rückstand des Wasserextraktes aber 5,63 Proz. seiner Asche an CaO. Die Beobachtungen über den Kalkgehalt des Holzes in verschiedener Höhe des Baumes entsprechen meist dem verschiedenen Alter und der ungleichen Verkernung des Holzes. So ergab sich für:

	Wurzelstück	Stamm in Brusthöhe	Stammmitte	Gipfel	Astholz
<i>Pinus silvestris</i>	36,38 %	54,96 %	59,48 %	52,62 %	26,17 % CaO

Ferner für:

	Stammholz	Gipfel	Astholz	
<i>Picea excelsa</i>	39,82 %	34,43 %	38,73 %	CaO in der Reinasche
<i>Abies pectinata</i>	10,17 %	12,10 %	13,52 %	" " " "

doch fehlt es, wie der Fall von *Abies* zeigt, auch an entgegengesetzten Befunden nicht, welche noch schwer zu deuten sind.

Von analytischen Ergebnissen über den Kalkgehalt des Holzes verschieden alter Bäume seien nachstehende angeführt:

	10	15	20	25	40	50	135	172	345 Jahre alt	
<i>Fagus silvatica</i> , entzündeter Stamm	27,49	.	28,37	.	27,35	27,50	.	.	.	% CaO
<i>Quercus</i>	.	27,58	.	24,51	.	36,89	.	.	23,78	% "
<i>Picea excelsa</i>							46,49	47,84	29,41	% "

Danach scheint sich bei der Gesamtholzanalyse der Kalkgehalt kaum in bestimmter Richtung mit dem Alter des Baumes zu verändern.

Bei den bereits zitierten Untersuchungen über die Aschenstoffe des Holzes zu verschiedenen Jahreszeiten (STAFFEL, SCHROEDER, DITTMANN) ergab sich mehrfach in Verbindung mit dem Anschwellen des Gehaltes des Holzes an anderen Aschenbestandteilen zur Zeit der lebhaften Stofftranslokation im Frühling eine Senkung des relativen Kalkgehaltes, doch war in den von DITTMANN untersuchten Rotbuchen- und Eichenstämmen dieses Verhältnis nur schwach oder gar nicht ausgeprägt.

1) H. MOLISCH, Sitz.-Ber. Wien. Akad., Bd. LXXX (1879); Bd. LXXXIII (1881); Bot. Centr., 1881, Bd. I. p. 425. Vgl. auch KOHL, Kalksalze u. Kieselsäure (1889), p. 113; P. MELNIKOFF, Dissert. Bonn. 1877. — 2) HART, Annals of Bot., Vol. I. p. 361 (1887).

In den Analysen SCHROEDERS von Fichtenholz tritt die Senkung des Kalkgehaltes im August hervor, stärker im Außenholze als im Innenholze:

	April	August	November	Februar	
Außenholz	32,62	24,31	32,04	32,66 %	CaO
Innenholz	34,23	28,26	39,24	34,14 %	"

vielleicht spielt hierbei die Neubildung zahlreicher noch kalkarmer Zellmembranen im Holze eine Rolle.

Der Gehalt der Holzasche an Magnesia beträgt in der Regel 5—10 Proz. oder etwas mehr. Höhere Werte führt WOLFF an für das Holz von *Rubus „fruticosus“* (15,81 Proz.), *Betula* (bis 18 Proz.), auch bei der Eiche wurden Zahlen von 15—23 Proz. MgO gefunden, bei *Larix* bis 24,51 Proz. Nach COUNCLER¹⁾ enthält aber Lärchenstammholz immer 11 Proz. MgO, *Abies pectinata* und *Picea excelsa* immer weit unter 10 Proz. MgO (6,53 und 6,41 Proz.). Im allgemeinen sind abnorm hohe und tiefe Werte für Mg nicht häufig. Unter 1 Proz. Mg enthält die Asche des Holzes selten: *Xanthoxylum Coco* (0,37 Proz.), *Acacia Cebil* (0,94 Proz.).

Der Magnesiagehalt von Splintholz und Kernholz weist kaum ausgesprochene Differenzen in konstanter Richtung auf. Es wurde gefunden in

	<i>Larix</i>	<i>Betula</i>	<i>Fagus</i> 220 ann.	<i>Quercus</i> 50 ann.	id. 345 ann.
	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.
Kernholz	13,40	11,98	19,50	5,57	2,35 MgO in der Reinasche.
Splint	7,99	11,10	20,10	7,65	5,62 " " " "

Doch fand WEBER auch in zwei Analysen von Lärchenholz den Splint Mg reicher als das Kernholz (0,202 und 0,132 Proz. im Kernholze, 0,293 und 0,182 Proz. im Splint). In einer Anzahl von Bestimmungen ergab sich schwach ausgesprochener Mehrgehalt an Magnesia im Holze des Gipfelteiles und der Äste gegenüber den unteren Stammportionen des Baumes:

	Stamm	Gipfel	Astholz	
Fichte	9,35 Proz.	9,84 Proz.	11,39 Proz.	MgO in d. Reinasche (SCHROEDER).
Tanne	8,84 "	9,26 "	9,41 "	" " " "

Bei den durch SCHÜTZE an Holz von *Pinus silvestris* ermittelten Zahlen tritt jedoch dieses Verhältnis nicht zutage. Deshalb läßt es sich auch nicht angeben, ob in den anderen Fällen Mehrgehalt an Eiweiß und Protoplasma in den oberen Teilen des Holzkörpers das Plus an MgO bedingt oder nicht. Bei der Analyse des Gesamtholzes verschieden alter Bäume ergab sich ebenfalls keine in konstanter Richtung verlaufende Veränderlichkeit des Magnesiagehaltes. Bei *Fagus* wurde ein Ansteigen des MgO-Gehaltes mit dem Alter des Holzkörpers beobachtet, bei *Quercus* und *Picea* aber ein Fallen.

	<i>Fagus silvatica</i> Proz.		<i>Quercus pedunculata</i> Proz.		<i>Picea excelsa</i> Proz.
10 Jahre	12,40	MgO	15 Jahre	13,40	MgO
20 "	11,95	"	25 "	11,60	"
40 "	14,54	"	50 "	5,57	"
50 "	13,36	"	345 "	2,35	"
220 "	19,50	"			

1) G. COUNCLER, Just bot. Jahresber., 1886, Bd. I. p. 161.

In den mehrfach erwähnten Aschenanalysen des Holzes einer Baumart zu verschiedenen Jahreszeiten finden sich meist Hindeutungen, daß zur Zeit lebhafter Stoffbewegung im Holzkörper im Frühjahr eine Steigerung des Magnesiumgehaltes gefunden wird. Dies ist auch aus den von DITTMANN mitgeteilten Zahlen für Eichenholz zu ersehen, wo wenigstens ein schwaches Maximum Ende Mai gefunden wurde; bei *Fagus* trat über dieses Verhältnis nicht hervor. Nach SCHRÖDERS Erfahrungen partizipiert in erster Linie die äußere Partie des Holzkörpers an dieser MgO-Vermehrung. Bei *Picea excelsa* ergab sich

	April	August	Nov.	Febr.	
in Außenholz	10,44	7,89	9,37	9,47	Proz. MgO in der Reinasche
„ Innenholz	13,07	14,94	12,77	13,40	„ „ „ „ „

Durch Extraktion mit Wasser konnte SCHROEDER dem Fichtenholze nur sehr wenig Magnesiumverbindungen entziehen. Die Asche nicht ausgelaugten Holzes ergab 13,38 Proz. MgO, jene des ausgelaugten Holzes 15,89 Proz. MgO, die Asche des Extraktückstandes enthielt nur 2,98 Proz. MgO. Diese Versuche würden passend erweitert und zu verschiedenen Vegetationsstadien an vergleichbarem Material angestellt noch ein zutreffenderes Bild von der physiologischen Rolle der Magnesiumverbindungen im Holzkörper abgeben können.

Der Eisengehalt des Holzkörpers übersteigt in zahlreichen Fällen nicht die Grenzen, welche der Eisengehalt jugendlicher Pflanzengewebe erreicht und bewegt sich zwischen 0,5 und 0,8 Proz. der Reinasche. Doch geht er andererseits nicht selten bis auf mehrere Prozente der Reinasche hinauf: *Olea europaea* 2,11 Proz.; *Citrus Aurantium* 3,08 Proz.; *Acacia Cebil* 5,1 Proz.; *Aspidosperma Quebracho* 2,41 Proz.; *Jodina rhombifolia* 2,45 Proz.; *Tecoma radicans* 2,48 Proz., *Cedrela brasiliensis* 5,57 Proz.; *Buxus* 3,82 Proz.; *Populus virginiana* 4,47 Proz.; *Sorbus Aucuparia* 3,24 Proz. Fe_2O_3 . In einem Falle wurde in Fichtenholz sogar 10,07 Proz. Fe_2O_3 in der Reinasche angegeben (WOLFF l. c.) Wasserlöslich ist nur ein geringer Teil des im Holze vorhandenen Eisens. SCHROEDER fand in nicht ausgelaugtem Fichtenholze 6,33 Proz., in ausgelaugtem Holze 7,38 Proz., im Wasserextrakte nur 2,38 Proz. der Asche an Eisenhydroxyd. Das Kernholz kann anscheinend entweder eisenreicher oder auch eisenärmer sein als das Jungholz. Als Zahlenbeispiele seien angeführt:

	Larix	Betula	Fagus	Quercus 50 ann.	id. 345 ann.	
	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	
Kernholz	4,78	1,26	1,13	1,63	1,69	Fe_2O_3 in d. Reinasche
Splint	4,15	1,43	2,11	1,42	2,30	„ „ „ „

Über den Eisengehalt des Holzes aus verschiedenen Teilen der Bäume geben nachstehende Daten Aufschluß:

	Stamm	Gipfel	Astholz	
Fichte	0,79 Proz.	1,22 Proz.	0,96 Proz.	Fe_2O_3 in der Reinasche
Tanne	0,81 „	0,65 „	1,05 „	„ „ „ „

Fichtenholz, von SCHROEDER zu verschiedenen Jahreszeiten analysiert, ergab:

	April	August	November	Februar	
in Außenholz	0,72 Proz.	1,42 Proz.	0,36 Proz.	1,62 Proz.	Fe_2O_3 in der
„ Innenholz	0,51 „	1,10 „	0,70 „	0,10 „	„ „ „ „ } Reinasche

Bestimmte Schlüsse lassen sich aus alledem nicht ableiten. Zu untersuchen bleibt auch noch, ob sich aus Holz eisenhaltige Nukleine darstellen lassen, deren Gegenwart in den lebenden Holzzellen zu vermuten ist. Über Eisengehalt des Holzes sind endlich Angaben von MOLISCH¹⁾ zu vergleichen.

Häufig zu findende, aber nicht regelmäßig vorkommende Bestandteile der Holzasche sind Tonerde und Mangan. Beide machen meist nur bis 0,5–0,9 Proz. der Reinasche aus. Viel Tonerde ist in dem sehr aschenreichen Holze von *Robinia Pseudacacia* vorhanden, jedoch nicht regelmäßig [RAMANN und WILL²⁾]. WEBER³⁾ fand im Eichenholz bis über 3 Proz. Mn_3O_4 und 2,29 Proz. Al_2O_3 in der Reinasche; nach DITTMANN⁴⁾ erreicht der Mangangehalt bis 5,2 Proz. In Buchenholz fand DITTMANN 4,85–7,74 Proz. Mn_3O_4 , neben 0,1–1,45 Proz. Eisenhydroxyd. Sehr manganreich erwies sich in Analysen von SCHROEDER⁵⁾ Birkenholz mit 10–18,36 Proz. Mn_3O_4 , weitaus mehr, als das gleichzeitig vorhandene Eisen. Aber auch bei solchen Hölzern kommt in anderen Fällen sehr niedriger Mangangehalt vor. DITTMANN fand das Stammholz der Birke viel eisen- und manganreicher als das Astholz. Vom gesamten Eisengehalt des Baumes entfallen 23,3 Proz., vom gesamten Mangangehalt 38,8 Proz. auf das Stammholz, und etwa ebensoviel auf die Stammrinde. Nach SCHROEDER⁶⁾ ist ferner das Fichtenholz sehr manganreich und lieferte in dem untersuchten Falle 22,47 Proz. der Reinasche an Manganoxyduloxyd; auch hier beherbergt das Stammholz den größten Teil der Manganmenge. In *Abies pectinata*-Stammholz fand SCHROEDER jedoch die höchsten Werte für Mn_3O_4 : bis über 40 Proz. der Reinasche.

GUÉRIN⁷⁾ gibt an, daß man durch Extraktion von Holzmehl mit verdünnter Alkalilauge und durch schwaches Ansäuern des erhaltenen Extraktes eine manganreiche Fällung eines nukleinsartigen Stoffes erhält, und glaubt, daß im Holze manganhaltige Nukleinsäuren anwesend sein dürften. Weitere Untersuchungen hierüber liegen aber noch nicht vor. FORCHHAMMER⁸⁾ fand im Eichenholze Kobalt und Nickel, und ferner in einigen Holzarten Zinn. Einen sehr auffallenden Befund verzeichnet FRANKFORTER⁹⁾: das Vorkommen von Körnchen fast reinen metallischen Kupfers in den 5–6 letzten Jahresringen des Stammes einer amerikanischen Eichenart!

Phosphorsäure ist im Holze stets in geringerer oder größerer Menge zugegen. Die quantitativen Werte fallen sehr verschieden hoch aus. Häufig ist nur 3–4 Proz. der Reinasche an P_2O_5 zugegen, in vielen Fällen zwischen 5 und 10 Proz. Eine Reihe von Befunden weist aber viel höhere Zahlen für den Phosphorsäuregehalt der Holzasche auf. Teils beruhen diese Schwankungen unstreitig auf reichlicher Gegenwart von Reserveproteiden und von löslichen organischen und anorganischen Phosphorverbindungen, teils werden sie aber auf ganz anderem Wege zustande gebracht. So konnte THOMS¹⁰⁾ für das Teakholz (*Tectona grandis*) zeigen, daß die Zellen des Holzkörpers allenthalben Konkre-

1) H. MOLISCH, Die Pflanze u. d. Eisen (1892), p. 48. — 2) E. RAMANN u. H. WILL, Zeitschr. Forst- u. Jagdwesen, 1883, p. 91, 244. — 3) R. WEBER, Forstl. Blätter, 1876, p. 257. — 4) DITTMANN, zit. bei WOLFF, l. c., Bd. II, p. 72. — 5) J. SCHROEDER, Forstchem. u. pflanzenphysiol. Untersuch., 1. Heft (1878). — 6) SCHROEDER, Tharand. forstl. Jahrb., Bd. XXIV, p. 257 (1874). — 7) G. GUÉRIN, Compt. rend., Tome CXXV, p. 311 (1897). — 8) FORCHHAMMER, Lieb. Ann., Bd. XCV, p. 86 (1855). — 9) G. B. FRANKFORTER, Chem. News, Vol. LXXIX, p. 44 (1899). — 10) G. THOMS, Landw. Versuchstat., Bd. XXIII, p. 413 (1879).

tionen aus phosphorsaurem Kalk führen, so daß der Gehalt der Reinasche dieses Holzes an Phosphorsäure bis 29,61 Proz., an Kalk bis 31,35 Proz. hinaufgeht. THOMS nimmt an, daß diese Ablagerungen aus löslichem Kalkphosphat, welches dem Boden entstammt, gebildet werden, doch ist die Entstehung dieser Phosphatablagerungen bisher kaum genügend sicher erklärt worden. Weitere hohe Phosphorsäurewerte wurden angegeben für die Asche des Holzes der Eiche (bis 22 Proz.), *Acer platanoides* (20,5 Proz.), *Machaerium fertile* (20,66 Proz.), *Sapium aucuparium* (19,47 Proz.), *Rubus Idaeus* (23,61 Proz.), *Populus alba* (15,2 Proz.), *Rosa canina* (16,10 Proz.) und andere Fälle.

Aus Fichtenholz ist nach SCHROEDERS Befunden weitaus der größte Teil der Phosphorsäure mit Wasser nicht extrahierbar. Nicht ausgelaugtes Holz enthielt in der Asche 1,30 Proz., ausgelaugtes Holz 1,09 Proz. Phosphorsäure und die Asche des Extraktrückstandes wies nur 1,41 Proz. Phosphorsäuregehalt auf. In diesem wie in anderen Fällen bleibt noch sicherzustellen, in welchen Formen die Phosphorsäure hauptsächlich zugegen ist.

Das Splintholz zeigt meist ausgesprochenen Reichtum an Phosphorsäure gegenüber dem Kernholze:

	<i>Larix</i> Proz.	<i>Betula</i> Proz.	<i>Fagus</i> 220 a.n. Proz.	<i>Quercus</i> 50 ann. Proz.	id. 345 ann. Proz.
Kernholz	3,71	16,59	4,54	5,88	2,57 P_2O_5
Splint	12,03	11,04	13,21	14,28	9,27 „

Ob der Fall von *Betula* eine Beteiligung von Phosphaten im Verkernungsprozesse betrifft, ist nicht bekannt. Bei *Tectona* würde wohl noch ein bedeutenderes Überwiegen des Kernholzphosphorsäuregehaltes gegenüber dem Phosphorsäuregehalt des Splintes sich herausstellen. Welche Phosphate und gepaarte Phosphorsäuren im Splinte besonders vorkommen, ist noch nicht näher festgestellt.

Bei der Untersuchung verschiedener Regionen des Holzkörpers eines Baumes ergab sich ausgesprochener Mehrgehalt an Phosphorsäure in den splintreichen oberen Partien des Holzkörpers:

	Stamm Proz.	Gipfel Proz.	Astholz Proz.
Weißtanne	5,05	7,22	11,10 P_2O_5
Fichte	2,49 „	4,65 „	1,98 „ „

Pinus silvestris, Wurzelstück: 7,55 Proz.; Stamm in Brusthöhe 5,99 Proz.; Stammmitte 6,17 Proz.; Gipfel 8,34 Proz.; Astholz 11,60 Proz. P_2O_5 in der Reinasche.

Korrespondierend damit wird bei der Gesamtholzanalyse verschieden alter Bäume bei jüngerem Stammholze mehr Phosphorsäure in der Asche gefunden.

Zu verschiedenen Jahreszeiten angestellte Holzanalysen ergaben in der Regel ein Ansteigen des Phosphorsäuregehaltes zur Zeit der lebhaftesten Vegetation und Wachstumstätigkeit. So fand SCHROEDER (l. c.) bei *Acer platanoides* am 5. April 20,5 Proz. P_2O_5 im Holze, am 18. Mai 14,7 Proz. DITTMANN konstatierte in Buchenstämmen ein deutliches Maximum des Phosphorsäuregehaltes der Holzasse Ende Mai, ein zweites aber im Winter (Januar), welches auf die Speicherung von Reservestoffen zu beziehen wäre. Für Eichenholz ergaben sich die maximalen Werte im Juni und Juli.

	30. I.	31. III.	29. IV.	29. V.	28. VI.	27. VII.	26. VIII.	24. IX.	24. X.	22. XI.	21. XII.
	In Prozenten										
<i>Fagus</i>	16,31	14,43	10,96	16,50	13,81	.	.	13,28	.	13,45	.
<i>Quercus</i>	14,46	17,26	16,75	20,29	21,29	22,07	18,97	17,70	16,13	12,68	16,69

Aesculusholz enthielt am 6. Mai 19,02 Proz., am 1. September 21,73 Phosphorsäure; Juglans am 31. Mai 14,89 Proz., am 27. August 12,21 Proz. Phosphorsäure (STAFFEL). SCHROEDER (l. c.) fand bei *Picea excelsa* im

	April	August	Nov.	Febr.	
im Außenholz	3,19	4,18	4,73	3,74	Proz. Phosphorsäure in der Asche
„ Innenholz	0,34	0,35	0,41	0,45	„ „ „ „ „

Hier scheint die Speicherung von Phosphorverbindungen im Splint im Herbst ihren Ausdruck zu finden.

Der Schwefelgehalt der Holzasche beträgt (als SO_3 berechnet) in der Regel nicht mehr als 3—4 Proz., aber oft auch weniger als 1 Proz. Über 4,5 Proz. Schwefelgehalt gehört schon zu den selteneren Befunden. Derartige Fälle liegen u. a. vor beim Holze von *Prunus Mahaleb* (6,94 Proz.); *Sapium aucuparium* (5,22 Proz.), *Acer platanoides* (4,62 Proz.), *Quercus pedunculata* (bis 5 Proz., aber meist weniger), *Morus alba* (9,82 Proz.) und *Pinus Strobus* (10,29 Proz.) Über die Bindungsform des im frischen Holze enthaltenen Schwefels ist nichts bekannt. Auslaugen ließ sich in den Versuchen SCHROEDERS mit Fichtenholz nur eine sehr geringe Quantität von Schwefelverbindungen. Das Splintholz scheint in der Regel etwas höheren Schwefelgehalt aufzuweisen als das Kernholz; wahrscheinlich ist daran der Gehalt an lebenden Zellen mit ihren Eiweißsubstanzen beteiligt.

Die Kieselsäure schwankt bei den meisten Holzarten sehr in ihrer Quantität. Ganz fehlt sie wohl nie; die häufigsten Werte bewegen sich zwischen 1—3 Proz. der Reinasche. Doch gibt es eine Reihe von Holzgewächsen, deren Stammholz eine sehr kieselsäurereiche Asche liefert: *Cedrela brasiliensis* 45,87 Proz., *Gourliaea decorticans* 13,95 Proz., *Celtis Tala* 15,87 Proz., *Acacia cavenia* 15,90 Proz., *Olea europaea* 14,23 Proz., *Rubus Idaeus* 7,23 Proz., Kernholz der Eiche bis 11,54 Proz. (meist aber weniger), *Fagus silvatica* bis 10,04 Proz., *Larix decidua* 11 Proz., *Picea excelsa* bis 36,18 Proz. (stets SiO_2 reich!). Lärche und Fichte zeigen nicht nur im Holze den Charakter kieselsäurereicher Pflanzen. *Abies pectinata* ist stets ärmer an SiO_2 und reicher an Kalk [COUNCLER¹⁾]. Im Holze von *Pinus maritima* fanden FLICHE und GRANDEAU²⁾ 9,18 Proz. der Asche an Kieselsäure, bei *Pinus austriaca* 7,14 Proz. SiO_2 .

Das Splintholz pflegt bei etwas kieselsäurereicheren Bäumen in der Regel viel ärmer an Kieselsäure zu sein als das Kernholz. So bei Lärche im Kernholz 10,96 Proz., im Splint 4,92 Proz. der Asche an SiO_2 ; bei *Quercus* 50-jähriger Stamm: Kernholz 11,54 Proz., Splint 1,99 Proz. SiO_2 ; 345-jähriger Stamm: Kern, 5,01 Proz., Splint 4,34 Proz. SiO_2 in der Holzasche. Ältere Stämme liefern eine kieselsäurereichere Holzasche als jüngere. Konform nimmt in den oberen Regionen des Holzkörpers der Kieselsäuregehalt gegenüber den unteren Stammpartien ab. So bekundet die Kieselsäure ihren Charakter als Menbranbaustoff auch im Holze und kann, wie bei den Coniferen, hierin manchmal ein vikariierendes Verhältnis zum Kalk zeigen. Bei Verkernungsprozessen im Holze ist Kieselsäure ebenfalls beteiligt. Sehr kieselsäurereich sind auch die Chryso-balanen in ihrem Holzkörper, von dem mir jedoch Aschenanalysen nicht vorliegen.

1) G. COUNCLER, Just bot. Jahresber., 1886, Bd. I, p. 161. — 2) F. FLICHE u. L. GRANDEAU, Ann. chim. phys., 1873, p. 383.

An dieser Stelle sei auch der eigentümlichen, nach älteren und neueren Analysen¹⁾ aus fast reiner Kieselsäure bestehenden Füllmassen der Internodienhöhlräume indischer und chinesischer Bambusen gedacht: Tabaschir, „saccharum“ der Alten, über dessen Eigenschaften COHN²⁾ zuletzt ausführlich berichtet hat. Nach COHN soll diese Kieselsäure aus der zur Zeit des Wachstums in den Internodialhöhlräumen vorhandenen Flüssigkeit abgeschieden werden; doch ist der Bildungsprozeß wohl noch näher in der Heimat der tabaschirliefernden Bambusen zu verfolgen. KÜSTER³⁾ hat ausgeführt, daß die Tabaschirablagerung einen besonders extremen Fall von Massenproduktion von SiO_2 darstellt, welcher in seinen wesentlichen Grundzügen jedoch mit der Bildung der Kieselfüllungen im Holze von *Moquilea* (Chrysobalaneae) oder den Kieselkörpern der Zellen in den Geweben von Podostemonaceen übereinstimmt.

Chlor ist meist nur in sehr geringen Mengen, oft unbestimmbar kleinen Quantitäten im Holze vorhanden und macht in der Regel unter 1 Proz. höchstens 2—3 Proz. der Holzasche aus. Einzelne Fälle von bemerkenswert hohem Chlorgehalt des Holzes ergaben sich u. a. bei *Prunus Mahaleb* (11,25 Proz.), *Tecoma radicans* (5,04 Proz.), *Aesculus Hippocastanum* (bis 6,05 Proz.), *Morus alba* (4,67 Proz.). Dies scheint mit höherem Natrongehalt nicht verbunden zu sein. Die in Salzsteppen vorkommenden Holzgewächse dürften wohl hohen NaCl-Gehalt in der Asche des Holzkörpers besitzen; Analysen liegen aber bisher nicht vor.

Die Vorgänge bei der Translokation der Aschenstoffe im Holzkörper, wie sie bei der Lösung der Reservevorräte zu Beginn der Vegetationsperiode, und bei der Speicherung der Reservesubstanzen am Ende der Vegetationsperiode im Holzkörper erfolgen, sind noch wenig untersucht. Beachtenswert sind diesbezüglich die Erfahrungen, welche HORNBERGER⁴⁾ bei der Analyse des Blutungssaftes von *Betula alba* und *Carpinus betulus* sammelte. Während der Blutungsperiode stieg der Gehalt des Blutungssaftes an Mineralstoffen an. Aus höher gelegenen Bohrlöchern wurde ein an Aschenstoffen reicherer Saft gewonnen, als aus den tiefer gelegenen Bohrlöchern. Auch war der tagsüber ausfließende Saft reicher an Mineralstoffen als der während der Nacht gesammelte Saft. Der Gehalt an Kali, an Kalk und Magnesia nahm im Blutungssaft während der Periode zu. Der Saft aus den höher oben angelegten Bohrlöchern war reicher an Kali und auch reicher an Phosphorsäure. Diese Mineralstoffe stammen wohl aus gelösten Reservestoffvorräten im Holzkörper des Stammes, und sind nicht als Stoffe, die direkt dem Boden-substrate entnommen wurden, anzusehen.

ANDRÉ⁵⁾ bestimmte wieder die in den Zweigen der Roßkastanie enthaltenen Aschenstoffe während des Ganges der Vegetationsperiode, wobei sich folgende Zahlenwerte ergaben:

1) JOHN, Schweigg. Journ., Bd. II, p. 260 (1811); BREWSTER, *ibid.*, Bd. XXIX, p. 411 (1820); Bd. LII, p. 412 (1828); BREWSTER u. TURNER, Pogg. Ann., Bd. XIII, p. 522 (1828); TURNER, Ann. chim. phys. (2), Tome XXXVII, p. 315 (1828); THOMSON, Journ. prakt. Chem., Bd. VIII, p. 21 (1836); POLECK, Bot. Centr., Bd. XXX, p. 320 (1887). — 2) F. COHN, Beitr. Biol., Bd. IV, Heft 3, p. 365 (1887); TH. DYER, Nature, 1887, p. 396; ferner ROWNEY, *lto.* Just bot. Jahresber., 1887, Bd. II, p. 509. — 3) E. KÜSTER, Ber. bot. Ges., Bd. XV, p. 136 (1897); G. BARGAGLI-PIETRUCCHI, Malpighia, Vol. XVII, p. 23 (1903). — 4) R. HORNBERGER, Biederm. Centr. Agrik.-Chem., 1887, p. 821. — 5) G. ANDRÉ, Compt. rend., Tome CXXXIV, p. 1514 (1903).

	29. Juli		11. September		14. Oktober		16. Nov.
	Zweige	Blätter	Zweige	Blätter	Zweige	Blätter	Zweige
Trockengewicht v. 100							
Zweigen u. der. Blättern	207,50	1202,30	330,80	1271,10	303,00	1410,50	329,80
Gesamtasche	10,648	85,964	14,158	97,493	14,544	115,661	14,214
SiO ₂	0,095	14,187	0,165	18,812	0,084	18,195	0,056
P ₂ O ₅	1,369	6,492	1,786	6,228	1,848	7,332	2,044
CaO	4,274	27,292	6,549	39,785	5,938	51,201	5,804
K ₂ O	1,763	18,876	2,249	14,236	2,575	13,400	2,671

Zu Beginn des Versuches hatten die Zweige ihr Längenwachstum bereits abgeschlossen. Blüten waren auf ihnen nicht entwickelt worden. Die Speichervorgänge spiegeln sich insbesondere in der Zunahme an Phosphorsäure wieder und auch in der Steigerung des Kaliegehaltes.

Sechzigstes Kapitel: Die Aschenstoffe in der Rinde der Holzgewächse.

Schon VAUQUELIN¹⁾ wies 1812 alle wesentlichen Aschenbestandteile in der Rinde von *Aesculus Hippocastanum* nach, und seither waren viele analytische Studien den in den Baumrinden enthaltenen Mineralstoffen gewidmet, von denen jedoch die Mehrzahl nicht von wissenschaftlich-physiologischen Gesichtspunkten aus angestellt war. Auch hier bieten die in nicht unbedeutender Zahl vorhandenen forstbotanischen Arbeiten derzeit für unsere Zwecke das schätzbarste Material, an das sich allerdings noch viele rein physiologisch-chemische Studien anzureihen haben werden, ehe die Hauptgrundzüge des Mineralstoffwechsels der Baumrinden als festgestellt gelten können.

Während der Umbildung der äußeren Decke der Zweige aus einem chlorophyllführenden Parenchym oder Kollenchym zu einer immer dicker werdenden Korkschicht verändert sich auch der Gehalt an Aschenstoffen in der Rinde in entsprechender Weise. Der Gesamtgehalt an Mineralsubstanzen in Korkrinden und Borken stellt sich in der Regel erheblich tiefer als der Mineralstoffgehalt in der grünen primären Rinde, welcher den in assimilatorisch tätigen Organen vorhandenen Verhältnissen entspricht. Doch sind die Differenzen bei den verschiedenen Holzgewächsen nicht gleich groß. Die jungen Weidenrinden enthalten nach COUNCLER²⁾ bei *Salix viminalis* 15,296 Proz., *purpurea* 15,172 Proz., *purpurea-viminalis* 13,038 Proz., *alba* 13,88 Proz., *amygdalina* 13,624 Proz., *casifica* 11,585 Proz. Gesamtasche in der Trockensubstanz. In alten Rinden von Holzgewächsen ist der Aschengehalt meist auf 2—5 Proz. herabgesunken. Die Verminderung des relativen Aschengehaltes setzt sich häufig noch in mehrjährigen und vieljährigen Rinden fort. Nach den bei WOLFF gegebenen Zusammenstellungen enthielten in einem untersuchten Falle jüngere Rinden von *Salix alba* 4,85 Proz., ältere Rinden 4,09 Proz. Aschenstoffe. Bei Fichtenrinde von einem 135-jährigen Baum 2,02 Proz., 172-jähr. 1,57 Proz., 220-jähr. 0,94 Proz. Aschenstoffe. Die Rinde von 15-jähr. Eichen 2,74 Proz., von 25-jähr. Eichen 3,77 Proz., von 50-jähr.

¹⁾ VAUQUELIN, Ann. de chim., Tome LXXXIII, p. 42 (1812). — ²⁾ COUNCLER, Zeitschr. Forst- u. Jagdwesen, Bd. XVIII, p. 143 (1886).

8,24 Proz., von 345-jähr. 2,86 Proz. Eine direkte Zunahme des Aschengehaltes mit dem Alter der Rinde ergab sich bei *Fagus*: 10-jähr. 2,15 Proz., 20-jähr. 3,13 Proz., 40-jähr. 3,08 Proz., 50-jähr. 3,47 Proz., 220-jähr. 4,76 Proz. Aschengehalt. Hier spielen offenbar gegenläufige Vorgänge, wie Einlagerung von Kalk etc., eine Rolle, doch ist dies nicht näher verfolgt worden. Von unseren Coniferenarten besitzt nach COUNCLER die Weißtanne die aschenärmste Rinde, reicher an Mineralbestandteilen ist die Lärchenrinde, noch reicher die Fichtenrinde. In selteneren Fällen erreicht der Aschengehalt der Rinde 8—9 Proz. der Trockensubstanz: *Punica granatum*, *Prunus avium* (9,76 Proz.), *Ulmus campestris* (9,26 Proz.). Zu den aschenärmsten Rinden dürfte jene der Birke zählen, wo die Stammrinde nur 0,38—0,70 Proz., die Stammborke 0,73 Proz. Reinasche enthält (WOLFF l.c.).

Die Rinde der oberen Baumregionen wurde in einer Reihe von Fällen aschenstoffreicher gefunden als die Stammrinde im unteren und mittleren Teil. Doch scheint dies nicht ausnahmslos zu gelten, da wahrscheinlich Vorgänge wie Einlagerung bestimmter Mineralstoffe und andere nicht näher bekannte Prozesse dem geringeren Mineralstoffgehalte in den äußeren Schichten der Borke entgegenstehen.

Den bei WOLFF gesammelten Angaben seien nachstehende Daten entnommen. *Quercus*. 345-jähr. Baum: Stammrindenborke 2,86 Proz.; Astrinde 4,05 Proz.; *Betula*: Zweigrinde 3,44 Proz.; weiße Stammrinde 0,38 Proz.; Stammborke 0,73. *Picea excelsa*: Stammrinde 1,376 Proz.; Gipfel 1,842 Proz.; Astrinde 2,815 Proz.; Borkenschuppen 1,45 Proz.; innere Schichten 1,98 Proz. Doch fand ZEUMER¹⁾, daß bei der Fichte der Aschengehalt der Rinde mit der Höhe des Baumes abnimmt. Für *Abies pectinata* wird angegeben: Stammrinde 1,805 Proz.; Gipfel 1,995 Proz.; Astrinde 2,742 Proz. Aschengehalt.

Nach einigen Angaben scheint der Aschenstoffgehalt jüngerer Rinden auch mit der Jahreszeit Schwankungen zu erleiden. Solche können schon (prozentisch gerechnet) durch höheren oder niederen Gehalt an organischen Reservestoffen zustande kommen, abgesehen davon, daß Ansammlung bestimmter Mineralstoffe zu bestimmten Vegetationsstadien eine Rolle spielt. Näher analysiert sind diese Angaben noch nicht. *Acer platanoides* enthält in der Rinde am 5. April 5,178 Proz., am 18. Mai 5,713 Proz. Aschenstoffe. Junge Rinde von *Aesculus* am 6. Mai 8,68 Proz., am 1. September 6,57 Proz. Asche; Rinde von *Juglans regia* am 31. Mai 8,75 Proz., am 27. August 6,40 Proz. Mineralstoffe (Citate nach WOLFF).

Nach den vorhandenen Bestimmungen ist etwa $\frac{3}{4}$ der gesamten in der Rinde vorkommenden Aschenstoffe in Wasser unlöslich und nur 25 Proz. bestehen aus wasserlöslichen Verbindungen. HEHNER²⁾ fand in fünf Bestimmungen bei Zimtrinde:

löslich	25,04; 28,98; 25,22; 26,36; 17,67	Proz. der Asche
unlöslich	74,96; 71,02; 74,78; 73,64; 72,33	„ „ „

FREY³⁾ in der Rinde von *Canella alba* 88,4 Proz. unlösliche und 13,1 Proz. wasserlösliche Aschenstoffe. HECKEL und SCHLAGDENHAUFFEN⁴⁾ in der Rinde von *Sarcocephalus esculentus* 16,33 Proz. wasserlösliche und

1) ZEUMER, Tharand. forstl. Jahrb., Bd. XXXVI, p. 141 (1886). — 2) O. HEHNER, Pharm. journ. Tr. (3), Vol. X, p. 545 (1880). — 3) FREY, Just bot. Jahresber., 1885, Bd. I, p. 76. — 4) HECKEL u. SCHLAGDENHAUFFEN, Ann. chim. phys. (6), Tome VI, p. 313 (1885).

83,58 Proz. unlösliche Asche. Übrigens sind von solchen Bestimmungen noch nicht viele vorhanden.

Kali ist in jungen Rinden manchmal in sehr bedeutender Menge enthalten und bildet z. B. in junger *Aesculus*-rinde einen Hauptbestandteil der Reinasche, bis 61 Proz. derselben. Für Weidenrinden fand COUNCLER 34,32 Proz. (*purpurea*), 32,04 Proz. (*viminalis*), 29,46 Proz. (*rubra*), 33,77 Proz. (*amygdalina*) der Reinasche an Kali. Für mittelalte Rinden kann aber schon 20 Proz. der Asche als hoher Kaligehalt gelten und alte Stammrinden gehören zu den entschieden kaliarmen Organen. Nach COUNCLER enthält die Stammrinde von *Abies pectinata* immer über 20 Proz. K_2O in der Asche, bei der Fichte ist derartige Kalireichum selten, Lärchenrinde wies stets weniger Kaligehalt auf. Kalireich sind die meisten jungen Chinarinden des Handels (gegen 30 Proz. K_2O), Ölbaumrinde (15 Proz.), *Sapium aucuparium* [17,6 Proz.), Linde (16,5 Proz.), *Daphne Mezereum* (20 Proz.). Die Rinden der meisten einheimischen Baumarten haben 3—5 Proz., selten 7—8 Proz. der Asche an Kali. Die relativ sehr aschenarme Birkenrinde enthält nicht wenig Kali: Stammrinde 8,43—10,46 Proz., Zweigrinde 13,91 Proz. K_2O . In junger *Juglans*-rinde wurde bis 45,75 Proz. Kali gefunden. Hingegen sinkt der Kaligehalt der Asche von Borkenschuppen der Fichte bis 3,33 Proz. und 1,06 Proz., bei *Ulmus campestris* bis 2,22 Proz., bei Eichenborke bis 0,99 Proz., *Corylus Avellana* 1,66 Proz., *Carpinus betulus* 2,23 Proz. Stark verkorkte Rinden, wie diejenige von *Ulmus* werden frühzeitig kaliarm.

Wie der Kaligehalt der Rinden mit zunehmendem Alter des Baumes sich verhält, ist aus nachstehenden Daten zu ersehen. Fichtenrinde: 135-jährige, 1,06 Proz.; 172-jährige, 2,67 Proz.; 220-jährige, 2,14 Proz., *Fagus silvatica*: 10-jährige, 17,99 Proz.; 20-jährige, 12,21 Proz.; 40-jährige, 6,78 Proz.; 50-jährige, 5,0 Proz.; 220-jährige, 10,86 Proz. K_2O . *Quercus*: 15-jährig, 9,76 Proz.; 25-jährig, 8,3 Proz.; 50-jährig, 2,78 Proz.; 345-jährig, 4,04 Proz.; Astrinde 16-jährig, 3,02 Proz.; 40-jährig, 0,99 Proz.; 345-jährig, 8,12 Proz. K_2O in der Asche. Das Herabgehen des Kaligehaltes mit dem Älterwerden der Rinde ist somit nicht in allen diesen Fällen deutlich ausgeprägt. Im allgemeinen sind die inneren jüngeren Schichten der Rinde kalireicher als die äußeren Rindenlagen. Es ist nicht bekannt, worauf diese prozentige Verringerung des Kaligehaltes zurückzuführen ist, und vor allem wäre sicherzustellen, ob es sich um eine absolute Verminderung des Kali handelt oder um ein relatives Zurücktreten. Die Rinde der oberen Stammpartien und der Äste pflegt kalireicher zu sein, als die untere Stammrinde. Für *Picea excelsa* ergaben sich für den Kaligehalt der Asche folgende Werte: Stammrinde 8,48 Proz., Gipfel 20,82 Proz., Astrinde 12,12 Proz. Für *Abies pectinata*: Stamm 20,46 Proz., Gipfel 20,16 Proz., Astrinde 20,51 Proz.; hier ergab sich also kein Unterschied im Kaligehalt.

In einer Reihe von Fällen erwies sich der relative Kaligehalt der Rindenasse zur Zeit der lebhaftesten Vegetationstätigkeit im Frühling am größten. Rinde von *Acer platanoides*: 5. April 12,05 Proz., 18. Mai 8,96 Proz. *Aesculus*: 6. Mai 61,0 Proz., 1. September 24,19 Proz. K_2O . *Juglans*: 31. Mai 45,75 Proz., 27. August 11,63 Proz. K_2O . Dies gilt wohl nur für die an Reservestoffen reichen jungen Rinden.

Der Natrongehalt der Baumrinden ist meist nur gering und beträgt 0,5 bis 2 Proz. der Asche; doch sind holzige Halophyten noch nicht untersucht. Beispiele höheren Natrongehaltes bieten folgende

Rinden: *Ulmus* 10,09 Proz.; *Prunus Avium* 15,74 Proz.; *Atherosperma moschatum* 13,91 Proz.; *Calisaya-Chinarinde* 8,6 Proz.; *Cedrela febrifuga* 5,53 Proz.; nach HECKEL und SCHLAGDENHAUFFEN auch *Sarcocephalus esculentus* (9,75 Proz. wasserlösliches Natron).

Kalk ist der Hauptbestandteil der Asche älterer Baumrinden. Die Asche alter Eichenborken besteht zu 95 Proz. aus Kalk, und 70 bis 80 Proz. Kalkgehalt dürfte nach den vorhandenen Analysen bei älteren Baumrinden die Regel darstellen. In den jungen, noch mit Assimilationsparenchym versehenen Zweigrinden ist der Kalkgehalt der Asche zwar viel geringer, immerhin aber noch ansehnlich groß (40 Proz.). Die vorhandenen Kalkverbindungen sind nur zum geringsten Teile wasserlöslich. In der Asche pflegt sich der Kalk fast ausschließlich als Carbonat vorzufinden, nur zu einem sehr kleinen Anteile als Phosphat. Abgesehen von dem mitunter sehr reichlichen Vorkommen von Kalksalzen in Form von Kristalldrüsen und Einzelkristallen im Innern von Rindenzellen spielt der Kalk als Substanz, welche beim Aufbau der Zellmembranen zur Verwendung gelangt, in den Rinden eine hervorragende Rolle. Mit Kieselsäure besteht hinsichtlich der letztgenannten Funktion nur selten ein vikariierendes Verhältnis, z. B. bei *Picea excelsa*, doch jedenfalls ausgeprägter als im Holzkörper.

Auch aschenarme Rinden, wie jene von *Betula*, enthalten einen hohen Prozentsatz an Kalk in der Asche. Bei der Analyse von Rinden in verschiedenen Altersstadien ergab sich meist ein deutliches Ansteigen des prozentischen Gehaltes an Kalk in der Rindenasche mit dem Alter. So enthielt in den bei WOLFF zusammengestellten Untersuchungen die Rinde von *Fagus* im Alter von 10 Jahren 40,64 Proz. Kalk, im Alter von 20 Jahren 70,35 Proz. CaO, worauf aber bis 220 Jahren keine weitere relative Kalkvermehrung der Rinde beobachtet wurde. 15-jährige Eichenrinde enthielt in der Asche 78,16 Proz. Kalk, 50-jährige Rinde 93,46 Proz. Bei Fichtenrinde war jedoch ein analoger Befund nicht zu verzeichnen. Aus verschiedenen Regionen des Baumes entnommene Fichtenrinde wies kleine Differenzen im Kalkgehalte auf und die Gipfel- und Astrinde erwies sich weniger kalkhaltig als die Stammrinde; die Borkenschuppen waren etwas kalkärmer als die inneren Rindenschichten. Bei der Weißtanne war wieder der Kalkgehalt der Ast- und Gipfelrinde etwas geringer als jener der Stammrinde. Ein abschließendes Urteil läßt sich jedoch diesen Untersuchungen noch kaum entnehmen.

Sehr ausgeprägte Schwankungen im prozentischen Kalkgehalte der Rinde, welche aus der Bewegung der Reservestoffe und den Altersveränderungen wohl leicht verständlich sind, zeigten sich bei einigen jungen Zweigrinden mit der Vegetationsperiode. So enthielt Rinde von *Aesculus*zweigen am 6. Mai 9,24 Proz., am 1. September aber 61,34 Proz. der Asche an Kalk. *Juglans* am 31. Mai 18,37 Proz., am 27. August 70,08 Proz. CaO. *Acer platanoides* am 5. April 70,19 Proz., am 18. Mai 76,26 Proz. Kalk in der Rindenasche.

Die Magnesia tritt unter den Mineralstoffen von Baumrinden sehr zurück, und macht bei älteren Rinden in der Regel nicht mehr als 2—5 Proz. der Asche aus, kann selbst unter 1 Proz. sinken. Auffallend magnesiareich wird die Asche der Birkenrinde angegeben (bis 14 Proz.). Jüngere Rinden haben annähernd denselben Magnesiagehalt wie Laubblätter, und der prozentische MgO-Gehalt nimmt mit dem Alterwerden ab. So enthält junge Rinde von *Daphne Mezereum* 12,39 Proz. Magnesia; jüngere Weidenrinde (*S. alba*) 4,2 Proz. MgO, ältere

Weidenrinde 3,80 Proz. Doch tritt in den bei WOLFF zusammengestellten Analysen verschiedenen alter Baumrinden keine deutliche gesetzmäßige Beziehung zwischen Alter und Magnesiumgehalt zutage. Auch die verschiedenen Regionen der Bäume entnommenen Rindenproben lieferten hinsichtlich ihres Magnesiumgehaltes kein Ergebnis, welches etwa auf eine Zunahme des Magnesiumgehaltes in der Rinde nach den jüngeren Ästen zu gedeutet werden könnte.

Der Eisengehalt der Rinden beträgt meist 0,5 bis 3 Proz. Fe_2O_3 in der Reinasche, doch häuft sich wie in anderen alternen Organen das Eisen öfters in größeren Mengen an, und 4—5 Proz. Eisengehalt gehört keineswegs zu den seltenen Befunden. Höher steigt die Eisenquantität wohl aber nur vereinzelt. So wird verzeichnet von der Rinde von *Abies pectinata* bis 9,4 Proz., *Acacia Cebil* 12,55 Proz., *Picea excelsa* bis 7,8 Proz., *Acer platanoides* 7,18 Proz., *Betula* 5,25 Proz. der Asche an Fe_2O_3 . Ältere Rindenteile sind häufig, doch nicht immer, die Fe-reicheren Partien. Aus den vorhandenen analytischen Befunden seien die nachstehenden namhaft gemacht.

	Proz.			Proz.
<i>Betula</i> , Zweigrinde	1,09	Fe_2O_3	<i>Picea excelsa</i> , Stamm-	
„ weiße Stammrinde	5,25	„	rinde	4,32 Fe_2O_3
„ Stammborke	0,24	„	„ „ Gipfelrinde	6,33 „
<i>Abies pectinata</i> , Stamm	6,73	„	„ „ Astrinde	4,68 „
„ „ Gipfelrinde	9,18	„	„ „ Borken-	
„ „ „ Astrinde	9,40	„	schuppen	1,59 „
<i>Quercus</i> , 15-jähr. Stamm	3,40	„	„ „ „ Innere	
„ 50-jähr. „	0,34	„	Schichten	1,77 „
<i>Acacia Cebil</i> , äußere			Rinde eines 220-jähr.	
Rindenschichten	12,55	„	Stammes	7,8 „
<i>Acacia Cebil</i> , innere			„ „ 172-jähr.	
Rindenschichten	6,13	„	Stammes	2,67 „
<i>Salix alba</i> , jüngere Rinde	0,91	„	„ „ 135-jähr.	
„ „ „ ältere „	3,67	„	Stammes	0,49 „

Mangan ist in der Rinde der Bäume ebenso verbreitet, wie im Holzkörper. Meist ist die vorhandene Quantität nur sehr gering und beträgt weniger als 1 Proz. Cinnamomumrinden enthalten nach HEHNERS Ermittlungen 0,13—0,97 Proz. Mn_2O_3 . In Fagusrinden wurde aber bis 5,97 Proz. Mangan, ebensoviel in Chinarinden konstatiert, in der Rinde von *Carpinus betulus* wurde 8,48 Proz. Mangan gefunden [F. SCHULZE¹⁾], und nach SCHROEDERS Analysen kann Birkenrinde (Stamm) 18,36 Proz., Fichtenstammrinde etwa 13 Proz. und *Abies pectinata* in der Stammrinde sogar 41,23 Proz. der Asche an Mangan enthalten. Die Stammrinde ist das manganreichste Organ der Bäume und übertrifft noch den Holzkörper an Mangangehalt. In Rinde und Holz zusammen ist $\frac{3}{4}$ der Gesamtanganmenge der Pflanzen gespeichert. Auch der Kupfergehalt scheint in der Rinde von Holzpflanzen, welche auf kupferhaltigem Substrat leben, nach den Bestimmungen von LEHMANN²⁾ stets größer zu sein, als der Kupfergehalt im Holzkörper. Der Kupfergehalt der Laubblätter ist dem der Rinden zunächststehend.

Phosphorsäure macht in Baumrinden mittleren Alters meist 1,5 bis 4 Proz. der Asche aus, und vermindert sich, wie der Gehalt an

1) FR. SCHULZE in Schüblers Agrik.-Chem., Bd. II, p. 80 (1853). Qualitative Angaben über Mangan in Holz und Rinde ferner bei J. GÖSSL, Beihefte bot. Centr., Bd. XVIII (1), p. 124 (1904). — 2) LEHMANN, Arch. Hyg., Bd. XXVII, p. 1 (1896).

Kali, mit zunehmendem Alter. Junge Rinden enthalten 8—10 Proz. Phosphorsäure in der Asche, so wie Laubblätter, ja bis 20 Proz. Für Weidenrinden (zum Korbflechten dienende Zweige) gibt COUNCLER folgende Zahlen: *S. purpurea* 10,30 Proz.; *viminialis* 10,11; *rubra* 11,6 Proz.; *amygdalina* 13,81 Proz. der Reinasche an Phosphorsäure. Hoher Gehalt an Phosphorsäure (12,77 Proz.) wird von der weißen Stammrinde der Birke verzeichnet; in welcher Form sie hier vorgebildet ist, ist noch näher festzustellen; vielleicht ist Ca- und Mg-phosphat reichlich zugegen. Chinarinden enthalten bis 18 Proz. Phosphorsäure.

Gegen die oberen Regionen des Stammes und der Äste pflegt der Phosphorsäuregehalt der Rinde stark zuzunehmen; so wurde gefunden für:

	Stammrinde	Gipfel	Astrinde	Borken- schuppen	Innere Schichten
Fichte	4,32	6,33	4,68	1,59	1,77 % P_2O_5
Weißtanne	6,73	9,18	9,40	.	. % „

Auch bei der Untersuchung der Rinde verschieden alter Bäume trat eine Abnahme des relativen Phosphorsäuregehaltes mit zunehmendem Alter zutage:

Fichte 135-jähr.	10,37 % P_2O_5	Fagus 10-jähr.	7,96 % P_2O_5
„ 172- „	8,54 % „	„ 20- „	5,44 % „
„ 220- „	6,43 % „	„ 40- „	1,18 % „
Quercus 15-jähr.	3,4 % P_2O_5		
„ 25- „	2,75 % „		
„ 50- „	0,34 % „		

Im Frühling erwies sich die Rinde junger Zweige viel reicher an Phosphorsäure in Ascheprozenten als in den folgenden Vegetationsstadien:

Acer platanoides:	5. April	7,18 % P_2O_5	Aesculus:	6. Mai	19,54 % P_2O_5
„ „	: 18. Mai	3,50 % „	„ „	: 1. Sept.	6,95 % „
Juglans:	31. Mai	19,64 % P_2O_5			
„	: 27. Aug.	5,85 % „			

Inwiefern es sich um absoluten Rückgang und um relative Verarmung infolge des wachsenden Kalkgehaltes handelt im Laufe des Wachstums, ist wohl noch festzustellen. Auch ist über die Bindungsformen der Phosphorsäure in der Rinde von Holzpflanzen eine eingehende Untersuchung noch nicht vorhanden.

Tonerde ist in geringer Menge: 0,5—1 oder 2 Proz. der Reinasche, ein häufiger Bestandteil der Baumrinden. Größere Mengen (bis 12,2 Proz.) fand WITTSTEIN¹⁾ in Fichtenrinde. Ein regelmäßiger Bestandteil ist Tonerde auch hier nicht.

Schwefel macht, als Schwefelsäure berechnet, nur einen sehr geringen Bruchteil im Stoffgemenge der Rindeasche aus. Sehr oft findet man unter 1 Proz., ja unter 0,5 Proz. Höhere Werte werden angegeben von *Quercus* (3 Proz.), *Carpinus Betulus* (2,35 Proz.), *Populus tremula* (2,33 Proz.), *China rubra*-Rinde (3,85 Proz.), *Calisayarinde* (5,35 Proz.), *Salix alba* (2,72 Proz.), *Betula alba* (2,75 Proz.), *Pinus montana* (4,63 Proz.), *Borke der Fichte* (6,07 Proz.), *Olea* (4,79 Proz.), *Sapium aucuparium* (5,05 Proz.), von *Alstonia constricta* selbst 12,2 Proz. Die Form und Bindung des Schwefels in Rinden ist noch ganz unbekannt, und wir wissen auch nicht, welche Schwefelverbindungen vorherrschen.

1) WITTSTEIN, Hennebergs Journ. f. Landwirtsch., 1855.

In jüngeren Rindenteilen pflegt, wahrscheinlich wegen des Eiweißgehaltes zahlreicher Zellen, mehr Schwefel gefunden zu werden als in älteren Rindenpartien. So ergab sich für:

Fagusrinde 10-jähr.	1,06	Proz. S	Quercusrinde 15-jähr.	1,35	Proz. S
„ 20- „	0,54	„ „	„ 25- „	0,68	„ „
„ 40- „	0,08	„ „	„ 50- „	0,14	„ „
„ 220- „	0,06	„ „			

Die Kieselsäure bildet sehr häufig nur 1—2 Proz. der Reinasche von Baumrinden und steigt andererseits in den Rinden der Chrysobalanen, z. B. in der zuletzt von COHN¹⁾ beschriebenen Cautorinde von einer Moquileaart aus Trinidad, so weit, daß 96 Proz. der Asche aus Kieselsäure bestehen und man fast von einer Verkieselung an der lebenden Pflanze sprechen darf. Es sind in solchen Fällen die Zellmembranen von einer intensiven Einlagerung von Kieselsäure betroffen. Über die Verhältnisse der Chrysobalanen mit ihren Kieselsäureablagerungen hat sodann KÜSTER²⁾ ausführlich berichtet.

Weitere Beispiele von höherem Kieselsäuregehalt in Rinden sind (nach den bei WOLFF zusammengestellten Daten):

	Proz.		Proz.
Acacia Cebil, äußere Schichten	24,06 SiO ₂	Betula, Stammrinde	14,43 SiO ₂
Sapium aucuparium	23,39 „	Picea excelsa	39,20 „
Alstonia constricta	20,39 „	„ „ Borke-	
Prunus avium	21,30 „	schuppen	31,74 „
Fagus, Stammrinde	22,25 „	Pinus montana	17,36 „

In einer Reihe von Fällen ist ein vikariierendes Verhältnis zwischen dem Gehalte an Kieselsäure und Kalk in den Rinden deutlich erkennbar:

	in Prozenten			in Prozenten	
	CaO	SiO ₂		CaO	SiO ₂
Picea excelsa	27,44	39,20	Ulmus campestris	72,7	8,77
Tilia parvifolia	62,22	—	Cedrela febrifuga	82,65	1,67
Prunus Mahaleb	80,87	1,48	Fagus silvatica	70,35	7,74
„ avium	44,74	21,30	Quercusborke	93,46	0,95
Cinchona Calisaya	57,23	9,35	Betula, Stammrinde	38,33	14,43
Abies pectinata	11,48	14,47			

Die älteren Rindenteile weisen höheren Kieselsäuregehalt auf als die jüngeren:

Fichte: Borkenschuppen	31,74	Proz. SiO ₂
„ innere Rindenschichten	3,36	„ „
Salix alba, jüngere Schichten	0,95	„ „
„ „ ältere „	1,50	„ „
Acacia Cebil, äußere Rindenschichten	24,06	„ „
„ „ innere „	1,40	„ „
Betula, weiße Stammrinde	4,11	„ „
„ Borke	0,73	„ „
„ Zweigrinde	0,50	„ „

Der Chlorgehalt der Rindenasche beträgt meist unter 1 Proz. und übersteigt, soweit die Erfahrungen reichen, selten 3 Proz. Höhere

1) F. COHN, Bot. Centr., Bd. XXXI, p. 288 (1887). — 2) E. KÜSTER, Bot. Centr., Bd. LXIX, p. 46 (1897).

Werte für Chlor ergaben sich bei Calisayarinde (3,29 Proz.), Aesculusrinde (4,54 Proz.), Tecoma (3,9 Proz.) und Petalostigma quadriloculare (2,99 Proz.).

Einundsechzigstes Kapitel: Der Mineralstoffwechsel der Laubblätter.

§ 1.

Die Verhältnisse des Gesamtaschengehaltes.

Die in voller Ausübung ihrer Funktionen stehenden, fast oder vollkommen ausgewachsenen Laubblätter müssen als relativ aschenstoffreiche Organe bezeichnet werden und übertreffen die grünen ausgewachsenen Stengelteile krautartiger Gewächse bedeutend an Gehalt an Mineralstoffen, wie folgende Zahlen zeigen:

	Reinasche in d. Trockens.		
	Blätter Proz.	Stengel Proz.	
Lupinus luteus	6,06	3,86	} nach WOLFF, Aschenanalysen.
Brassica rapa	20,84	9,18	
Humulus Lupulus	13,60	3,74	
Primula farinosa	11,73	5,90	
Nicotiana Tabacum	11,87	7,73	
Anethum graveolens	15,03	9,86	
Gossypium herbaceum	7,86	1,81	} COUNCLER, Landw. Versuchst., Bd. XXVII, p. 375 (1881).
Aster Amellus	10,08	3,87	
Achyranthes aspera L.	24,33	8,67	
Hedera Helix	12,60	4,92	WARDEN, Chem. News, Vol. LXIV, p. 161 (1891). BLOCK, Arch. Pharm., Bd. CCXXVI, p. 953 (1888).

Im Jugendzustande der Pflanzen besteht dieses Verhältniß noch nicht, sondern es übertrifft vielmehr der Aschenstoffgehalt der jungen Stengel denjenigen der jugendlichen Blätter. So ergab sich z. B. für Trifolium pratense (WOLFF, l. c., Bd. I, p. 61):

II. Untersuchungsperiode	Blätter 7,30 Proz.	Stengel 9,22 Proz.	} Reinasche in der Trockens.
III. "	" 8,20	" 2,78	
IV. "	" 9,09	" 2,70	

und für Linum usitatissimum (ib., p. 108) nach BRETSCHNEIDER und KÜLLENBERG

	Trocken- substanz Proz.	Blätter		Trocken- substanz Proz.	Stengel	
		Rein- asche Proz.	Reinasche in 1000 g Frisch- substanz		Rein- asche Proz.	Reinasche in 1000 g Frisch- substanz
Am 6. Juni	13,40	10,36	13,88	10,10	11,08	11,19
" 13. "	15,78	8,70	13,73	16,12	6,61	10,66
" 2. Juli	22,29	6,83	15,22	32,65	3,32	10,84
" 7. "	26,79	5,53	14,82	35,65	3,13	11,16

Die Zusammensetzung der Asche von Laubblättern und assimilierenden Stengeln weist hingegen keine bedeutenden Differenzen auf. Das zitierte Beispiel von *Linum* zeigt, daß ausgewachsene Stengelteile einen höheren Gehalt an Gesamttrockensubstanz besitzen als ausgewachsene Blätter, während sie in jugendlichem Zustande trockensubstanzärmer waren als die jungen Blätter. Berechnet man das Verhältnis zwischen den Werten der Trockensubstanz in Prozenten der Frischsubstanz und den Werten der Asche in Prozenten der Trockensubstanz, so erhält man in diesem Falle für die einzelnen Vegetationsperioden folgende Zahlen:

6. Juni	Stengel	0,91	Blätter	1,29
13. „	„	2,44	„	1,81
2. Juli	„	9,83	„	3,26
7. „	„	11,39	„	4,84

Daraus ersieht man, daß in den Stengeln die Aschenstoffe schon frühzeitig ein relativ kleineres Quantum der Trockensubstanz ausmachen, während die Aschenstoffe der Blätter frühzeitig einen höheren Anteil an der Konstitution der Trockensubstanz nehmen.

8—12 Proz. der Trockensubstanz an Mineralstoffen scheint nach einer großen Zahl vorhandener Analysen bei den ausgewachsenen Laubblättern das gewöhnliche Ausmaß des Gehaltes an Aschensubstanzen zu sein. Doch wird dasselbe sehr häufig erheblich übertroffen, seltener fallen die Werte für die Reinasche erheblich niedriger aus.

Von höheren Werten seien von den vorhandenen Befunden erwähnt:

<i>Solanum tuberosum</i>	18,19—25,77 Proz.	<i>Beta vulgaris</i>	29,23 Proz.	Asche
<i>Myosotis arvensis</i>	17,85 „	<i>Ranunculus repens</i>	18,00 „	„
<i>Scleranthus annuus</i>	17,20 „	<i>Senecio Jacobaea</i>	23,24 „	„
<i>Urtica dioica</i>	17,82 „	<i>Nicotiana tabacum</i>	22,97 „	„
<i>Ricinus communis</i>	20,11 „	<i>Xanthium spinos.</i>	17,97 „	„

Bei *Mesembryanthemum crystallinum* kann der Gehalt an Aschenstoffen 50 Proz. der Trockensubstanz und mehr betragen [HECKEL, MANGON¹⁾].

Durch sehr geringen Aschenstoffgehalt zeichnen sich die Nadeln mehrerer Coniferenarten aus: *Larix decidua* bis 2,48 Proz., *Pinus silvestris* bis 1,48 Proz., *Pinus austriaca* bis 1,80 Proz. Reinasche in der Trockensubstanz sinkend. Andere Fälle sind *Sarothamnus* (*Cytisus*) *scoarius* mit 1,81 Proz., *Syringa vulgaris* mit 3,47 Proz., *Quercus* mit 3,50 Proz., *Eriophorum vaginatum* mit 2,71 Proz., *Juncus conglomeratus* mit 3,37 Proz., *Calamus Rotang* mit 3,16 Proz. Aschengehalt ihrer Blätter.

Die Größe der Schwankungen im Aschengehalte betrug nach den Zusammenstellungen von WOLFF bei

<i>Solanum tuberosum</i>	12,9— 5,2 Proz.
<i>Beta vulgaris</i>	21,0—11,1 „
„ Zuckerrübe	29,2— 8,3 „
<i>Brassica Rapa</i>	15,4— 7,8 „
<i>Daucus Carota</i>	17,8— 8,4 „
<i>Cichorium Intybus</i>	12,5— 8,4 „

Sie ist also nicht unbeträchtlich.

1) MANGON, Compt. rend., Tome XCVI, p. 80 (1883); HECKEL, *ibid.*, p. 592.

Die Verhältnisse des Aschengehaltes während des Entwicklungs- und des Heranwachsens der Blätter sind Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen: teils wurden die Blätter zu verschiedenen Zeiten der Vegetationsperiode den Kulturen oder demselben Individuum entnommen, oder man verglich Blätter verschiedenen Alters, die gleichzeitig von der Pflanze abgenommen wurden. Sehr häufig nimmt während der Ausbildung der Blätter die Gesamtasche in Prozenten der Trockensubstanz ab, was darauf zu beziehen ist, daß die Menge der organischen Substanzen in einem viel rascheren Verhältnisse zunimmt als die Mineralsubstanzen, deren Quantität von einem bestimmten Zeitpunkte an, absolut genommen, fast konstant bleiben kann.

So fanden WOLFF und YELIN¹⁾ bei Weizenrassen an Reinasche in Prozenten der Trockensubstanz

	Rasse A	Rasse B
am 2. Mai	9,50 Proz.	10,0 Proz.
„ 15. Juni	7,20 „	6,9 „
„ 29. Juli	6,40 „	6,20 „

ferner PIERRE²⁾ für Winterweizen in zwei Versuchen:

Pflanzen im Schossen	7,44 Proz.	Proz. Reinasche
vor der Blüte	6,51 „	7,98 „
Anfang der Blüte	5,25 „	5,24 „
Ende der Blüte	5,07 „	4,39 „
Körner, noch weich	4,76 „	3,57 „
Körner, reif	4,68 „	3,38 „

Auch für andere Getreidearten wurden analoge Ergebnisse gefunden. Ferner fand GROSS³⁾ für *Vitis vinifera*

am 26. April	3,64 Proz.	
„ 10. Juli	2,03 „	
„ 20. Oktober	2,84 „	Reinasche in der Trockensubstanz.

Hier tritt infolge der Beendigung der assimilatorischen Tätigkeit im Herbst wieder ein Ansteigen des relativen Aschengehaltes hervor. Natürlich ist bei diesen Untersuchungen streng darauf zu sehen, daß der Gehalt an Assimilaten nicht durch die Tageszeit der Entnahme bei den Blättern willkürlich entstandene Verschiedenheiten aufweist. Es kommen dann auch Schwankungen im Aschenstoffgehalte, bei Verminderung der Assimilationstätigkeit, oder bei verstärkter Vermehrung der Aschenstoffzufuhr schließlich Ansteigungen im Mineralstoffgehalte der heranwachsenden Blätter zustande.

So fand NORTON⁴⁾ bei *Avena*:

am	4. Juni	10,83	Proz. Reinasche in der Trockensubstanz
„ 11. „	10,79	„	„
„ 18. „	9,07	„	„
„ 25. „	10,95	„	„
„ 2. Juli	11,35	„	„
„ 9. „	12,20	„	„
„ 16. „	12,61	„	„

1) E. WOLFF u. YELIN, zit. Aschenanalysen, Bd. I, p. 12. — 2) J. PIERRE, Compt. rend., Tome LXVIII, p. 1526 (1868). — 3) GROSS, Dissert. Erlangen, i884. 4) NORTON, zit. bei WOLFF, Bd. I, p. 26 (1847).

ARENDT¹⁾ gewann bei *Avena* folgende Zahlen:

	3 untere Blätter	2 obere Blätter	
am 10. Juni	9,71 Proz.	7,78 Proz.	Reinasche in der Trockensubstanz
„ 30. „	9,49 „	7,04 „	„ „ „ „ „
„ 10. Juli	10,21 „	6,97 „	„ „ „ „ „
„ 21. „	10,25 „	9,72 „	„ „ „ „ „
„ 31. „	10,13 „	10,51 „	„ „ „ „ „

Solche Schwankungen treten auch hervor in den von DEETZ²⁾ für *Lolium perenne* gefundenen Werten, ferner in den Zahlen von DIETRICH³⁾ für *Trifolium pratense*, während sich in den WOLFF'schen Resultaten für *Solanum tuberosum* (l. c., Bd. I, p. 75) eine andauernde Abnahme herausstellte. Für Turnips fand WUNDER³⁾, daß anfangs der absolute Gehalt an Aschenstoffen mit der Trockensubstanz zunimmt, sodann aber während der weiteren Trockensubstanzzunahme, auf das Frischgewicht bezogen, abnimmt:

	Blätter	Trockensubst.	Reinasche darin	Reinasche in 100 g Frischsubst.
2 Wochen nach der Saat		8,24 Proz.	16,47 Proz.	1,3571
14 „ „ „ „		14,18 „	12,96 „	1,8377
17 „ „ „ „		14,26 „	12,02 „	1,7140
20 „ „ „ „		15,51 „	10,41 „	1,6145
23 „ „ „ „		13,72 „	10,70 „	1,4680

In den Blättern von *Cichorium Intybus* konstatierte H. SCHULZ⁴⁾ in der ersten Zeit der Blattentwicklung eine Verminderung des Mineralstoffgehaltes bis zum 70. Tage nach der Aussaat, sodann Ansteigen in den ausgewachsenen Blättern, welches wohl durch die Zunahme von Zellhautgerüstsubstanzen bedingt ist.

	Blätter	Trockensubst.	darin Reinasche	Reinasche in 100 g Frischgew.
40 Tage nach der Saat		10,42 Proz.	14,21 Proz.	1,4806
50 „ „ „ „		8,43 „	13,51 „	1,1389
60 „ „ „ „		9,24 „	12,67 „	1,1707
70 „ „ „ „		8,27 „	12,42 „	1,0271
80 „ „ „ „		9,74 „	12,87 „	1,2250
90 „ „ „ „		7,99 „	11,79 „	0,9422
100 „ „ „ „		9,29 „	11,17 „	1,0376
110 „ „ „ „		10,26 „	10,71 „	1,0988
120 „ „ „ „		11,53 „	10,30 „	1,1876
130 „ „ „ „		12,50 „	10,49 „	1,3112

Ein Reicherwerden an Aschenstoffen mit dem Älterwerden der Blätter stellte sich bei *Beta vulgaris* heraus. MÜLLER und MITTENZWEI⁵⁾ fanden für Runkelrübe:

1) R. ARENDT, Landw. Versuchstat., Bd. I, p. 50 (1860). — 2) R. DEETZ, Journ. Landwirtsch., 1873, p. 57. — 3) G. TH. DIETRICH, zit. bei WOLFF, Bd. I, p. 64. Über Klee auch ULBRICHT, Landw. Versuchstat., Bd. III, p. 241; Bd. IV, p. 1 (1862). *Vicia sativa*: SCHLEIDEN u. E. F. SCHMID, Pogg. Ann., Bd. LXXI, p. 138 (1847). Turnips: WUNDER, Landw. Versuchstat., Bd. III, p. 19; Bd. IV, p. 264 (1861). Ferner die Untersuchungen von BERTHELOT u. ANDRÉ, Ann. chim. phys., Tome IX, p. 1, 145 (1896). — 4) H. SCHULZ, Landw. Versuchstat., Bd. IX, p. 203. — 5) A. MÜLLER u. MITTENZWEI, Journ. prakt. Chem., Bd. LXX, p. 257 (1860).

	Asche in Proz. der Trocken- substanz	Asche in Proz. der Frisch- substanz	Trockensubstanz in Proz. d. Frisch- substanz
Im äußersten Blattkreise	19,35	1,431	7,45
„ zweiten „	16,55	1,348	8,15
„ dritten „	12,22	1,129	9,24
„ vierten (Herz)	11,12	1,187	10,68

Analoge Resultate erhielten für Zuckerrübe BRETSCHNEIDER, KÜLLENBERG und METZDORFF¹⁾.

Bei den Blättern von Holzpflanzen findet in der Regel auch in Prozenten der Trockensubstanz eine kontinuierliche Vermehrung der Gesamtschennmenge statt. Für *Fagus silvatica* wurde dies durch ZÖLLER, RISSMÜLLER und DULK²⁾ festgestellt. RISSMÜLLER fand für den Aschengehalt der Blätter in Prozenten der Trockensubstanz:

	Mai	Juni	Juli	August	Septbr.	Okt.	Nov.
Asche	4,67	5,20	7,45	9,03	8,90	10,80	11,42
Trockensubst. in Proz. der Frischsubstanz	23,35	40,21	43,64	50,74	47,42	40,37	45,55

DULK fand dem korrespondierend:

	am 26. Mai	26. Juni	26. Juli	25. Aug.	26. Sept.	26. Okt.	7. Nov.
	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.
Trockensubstanz	20,76	34,34	36,00	37,66	36,32	37,15	33,63
Reinasche darin	4,68	3,95	4,78	5,52	5,58	5,91	6,39
Asche in 1000 g Frischgewicht	9,72	13,56	17,21	20,79	20,27	21,96	21,49

Hier ist also das Wachsen des Aschengehaltes mit zunehmendem Alter sehr stark. Vor allem geschieht dieses Anwachsen durch Vermehrung des Gehaltes an Kalk und Kieselsäure, also an Substanzen des Zellhautgerüstes.

Bei anderen Holzgewächsen konstatierten GRANDEAU und FLICHE³⁾ meist dasselbe Verhältnis:

			Trockensub- stanz Proz.	darin Asche Proz.	Asche in 100 g Frischgewicht ‰
Robinia	am	2. Mai	26,50	6,25	16,56
„	„	3. Juli	35,90	7,75	27,82
„	„	7. Sept.	44,3	8,22	36,41
„	„	13. Oktober	44,6	11,74	52,36
Prunus Avium	„	28. April	30,0	7,80	23,40
„	„	3. Juli	39,8	7,30	29,05
„	„	7. Sept.	44,6	6,39	28,50
„	„	2. Oktober	44,8	7,24	32,44
Betula alba	am	30. April	32,5	3,84	12,48
„	„	14. Sept.	49,0	4,30	21,07
„	„	9.—15. Oktob.	49,75	4,68	23,28
Castanea vesca	am	1. Mai	28,0	4,60	12,88
„	„	16. Sept.	43,0	4,75	20,43
„	„	12. Oktober	55,2	4,55	25,12

1) Zit. in WOLFF, Bd. 1, p. 85–87. — 2) ZÖLLER in LIEBIG, Chemie in ihr. Anwendg. auf Agrikult. etc., 7. Aufl. (1862), Bd. II, p. 367; L. RISSMÜLLER, Landw. Versuchstat., Bd. XVII p. 17, (1874); L. DULK, ibid., Bd. XVIII, p. 192 (1875). — 3) Zit. bei WOLFF, Bd. II, p. 84 (1878).

WEBER¹⁾ fand, daß Lärchennadeln im abgefallenen Zustande etwas mehr Asche in Prozenten der Trockensubstanz (3,99 Proz.) aufwiesen als die Nadeln vor dem Abfall (3,57 Proz.), was wohl auf die Verarmung an organischen Stoffen zu beziehen ist. Bei immergrünen Blättern wächst der Aschenstoffgehalt ohne größere Schwankungen durch mehrere Vegetationsperioden stetig heran. Es ist wohl sicher, daß hierbei die Ausbildung des Zellhautgerüsts eine Rolle spielt. An der japanischen Teepflanze haben KELLNER, MAKINO und OGASAWARA¹⁾ diese Verhältnisse eingehend dargestellt. Es ergaben sich folgende Resultate:

	Trocken- substanz	Asche darin	Asche in 1000 g Frischsubstanz	
am 15. Mai	23,17	4,69	10,87	9,10 Rohfaser
„ 30. „	24,22	4,76	11,53	17,25 „
„ 15. Juni	21,39	4,88	10,44	17,38 „
„ 30. „	29,15	4,96	14,46	18,69 „
„ 15. Juli	27,33	4,29	11,72	19,16 „
„ 30. „	29,46	4,46	13,14	17,56 „
„ 15. Aug.	35,79	4,58	16,39	17,72 „
„ 30. „	32,25	4,98	16,06	17,95 „
„ 15. Sept.	34,74	4,85	16,85	19,13 „
„ 30. „	36,80	5,11	18,80	19,17 „
„ 15. Oktob.	35,34	5,06	17,88	18,66 „
„ 30. „	36,99	5,07	18,75	18,40 „
„ 15. Nov.	40,57	5,00	20,33	18,26 „
„ 30. „	39,03	5,04	19,67	18,34 „
„ 15. Mai	39,97	5,14	20,54	17,62 „

(alte Blätter)

Wie man sieht, erreichen die Rohfaserzahlen, welche man gewöhnlich als ungefähres Maß der Ausbildung des Zellwandgerüsts ansehen darf, schon sehr bald ihre definitive Höhe. Da aber die Rohfaserbestimmungsmethoden die mineralischen Einlagerungen der Zellhaut zum guten Teile nicht mit berücksichtigen, so läßt sich die Meinung, daß die Vermehrung an Aschenstoffen hauptsächlich die Ausbildung der Zellwände betrifft, wohl aufrecht erhalten. Über Coniferennadeln verdanken wir SCHROEDER und DULK²⁾ Mitteilungen bezüglich *Pinus silvestris* und GRANDEAU und FLICHE³⁾ bezüglich *Pinus austriaca*. Die letztgenannten Autoren gaben folgende Zahlen:

	Trocken- substanz	Asche	Asche in 1000 g Frischsubstanz
Ganz jung 26/28. Juni	29,39	1,63	4,79
„ „ 4/6. Sept.	29,30	1,84	5,36
„ „ 22/23. Okt.	42,42	1,91	8,11
1 Jahr alt 3/4. Mai	44,90	1,81	8,13
1 „ „ 26/28. Juni	41,52	1,85	7,68
1 „ „ 4/6. Sept.	39,34	2,16	8,50
1 „ „ 22/23. Okt.	41,07	2,30	9,45
2 Jahre „ 3/4. Mai	46,20	2,72	12,57
2 „ „ 26/28. Juni	44,71	2,30	10,28

1) O. KELLNER, MAKINO u. OGASAWARA, Landw. Versuchstat., Bd. XXXIII, p. 370 (1887). — 2) J. SCHROEDER, Tharand. forstl. Jahrb., Bd. XXV, p. 29 (1875); DULK, Landw. Versuchstat., Bd. XVIII, p. 210 (1875). — 3) GRANDEAU u. FLICHE, Annal. stat. agron. de l'Est, 1878, p. 97.

		Trocken- substanz	Asche	Asche in 1000 g Frischsubstanz
2	Jahre alt 4/6. Sept.	41,60	2,86	11,90
2	„ „ 22/23. Okt.	42,43	2,59	11,00
3	„ „ 3/4. Mai	50,20	3,12	15,66
3	„ „ 26/28. Juni	49,31	2,62	12,92
3	„ „ 4/6. Sept.	44,69	3,82	17,07
3	„ „ 22/23. Okt.	55,53	3,28	18,21
4	„ „ 3/4. Mai	60,00	4,55	27,30

Hier und auch bei *Pinus silvestris* treten vorübergehende Depressionen des auf Trockensubstanzprozente gerechneten Aschengehaltes infolge der reichlichen Assimilation im Frühsommer ein. Daß die stetige Zunahme des Aschenstoffgehaltes bei ausdauernden Blättern die Regel darstellt, geht auch aus den Untersuchungen von BRIOSI¹⁾ hervor, wonach das Maximum an Gewicht von organischen Stoffen (bezogen auf die Einheit der Blattfläche) schon im ersten Jahre erreicht wird, während der Maximalgehalt an Aschenstoffen erst nach mehreren Vegetationsperioden eintritt. Eine Ausnahme bildeten hiervon die Blätter von *Eucalyptus*, *Ceratonia* und *Quercus flex*.

Auch bezüglich der Frage, ob ein Rückströmen von Aschenstoffen vor dem Abwerfen der Blätter am Schlusse der Vegetationsperiode stattfindet, hat man natürlich auf die absoluten Werte der Mineralstoffmenge Gewicht zu legen und darf nicht aus einer Abnahme der Aschenstoffprozentzahlen in der Trockensubstanz Schlüsse ableiten, wie es öfter geschehen ist und WEHMER²⁾ mit Recht gerügt hat. Die genaueren Feststellungen der Gesamtschenmengen haben meist zu dem Ergebnisse geführt, daß höchstens ein kleiner Abfall der Mineralsubstanzen (absolut gerechnet) vor dem Abwerfen der Blätter zu verzeichnen ist. So fanden TUCKER und TOLLENS³⁾ in 500 Blättern von *Platanus* folgende Veränderungen in Gehalt an Trockensubstanz und Reinasche:

am 13. Juni	142,5284 g	Trockensubstanz und	8,6985 g	Reinasche
„ 15. Juli	184,6968 „	„	14,6187 „	„
„ 22. August	182,7988 „	„	17,8137 „	„
„ 7. Sept.	193,8481 „	„	20,1175 „	„
„ 8. Oktober	196,2402 „	„	21,3332 „	„
„ 24. „	148,8130 „	„	17,9706 „	„
(nicht gedeckt)				
am 24. Oktober	152,8367 „	„	19,3781 „	„
(gedeckt)				
„ 5. Novemb.	166,0675 „	„	20,3449 „	„
(nicht gedeckt)				

Eine eingehende Diskussion früher erzielter Ergebnisse auf diesem Gebiete hat WEHMER geliefert. Da die Zunahme der Aschenstoffe in vorgerückterem Lebensalter der Blätter hauptsächlich auf Rechnung von Kalk- und Kieselsäuregehalt erfolgt, ist es damit nicht ausgeschlossen, daß andere Aschenstoffe, wie Kali und Phosphorsäure, absolut abnehmen, was vielfach in älterer und neuerer Zeit behauptet worden ist. Hinsichtlich der Bedeutung dieses Vorganges, welcher wohl verschiedenfach be-

1) G. BRIOSI, *Intorno alle sostanze minerali nelle foglie etc.*, Milano 1888.
— 2) WEHMER, *Landw. Jahrb.*, Bd. XXI, p. 513 (1892); *Ber. bot. Ges.*, Bd. X, p. 152 (1892). — 3) G. M. TUCKER u. B. TOLLENS, *Ber. chem. Ges.*, Bd. XXXII, p. 2575 (1899).

obachtet ist, sind die Meinungen geteilt. WEHMER ist geneigt, eine biologische Rolle dieses Prozesses in Abrede zu stellen, und denkt an Verluste durch Auslaugung der absterbenden Blätter durch atmosphärische Niederschläge, während andere Autoren, wie in neuerer Zeit z. B. FRUHWIRTH und ZIELSTORFF¹⁾ für Humulus eine tatsächliche Rückwanderung von Kali und Phosphorsäure aus den Blättern als wichtigen physiologischen Prozeß ansehen. Bemerkt sei, daß nach NOBBE und COUNCLER²⁾ Acer Negundo, in Wasserkultur gezogen, in seinen abgefallenen Herbstblättern mehr Reinasche enthält (21,29 Proz.), als in Erde wurzelnde Exemplare (13,29 Proz.). Die Asche von Wasserkulturpflanzen enthielt 12,21 Proz. P_2O_5 und 45,52 K_2O , jene der Bodenpflanzen nur 3,43 Proz. P_2O_5 und 33,91 Proz. K_2O . Zwingende Schlüsse lassen sich aber aus diesen Ergebnissen nach keiner Richtung hin ableiten, nachdem wir uns über die Störungen, welche das Wachsen in Wasserkultur hier zur Folge hatten, kaum eine klare Vorstellung aus diesen Befunden machen können. Auch KAËRIYAMA³⁾ hob hervor, wie reichlich wichtige Aschenstoffe mit den fallenden Blättern der Pflanze verloren gehen.

Die Blattrippen erwiesen sich häufig aschenstoffreicher als das Mesophyll; so fand DAHLEN⁴⁾ für

	Grünkohl	Rotkraut	Weißkraut	Lactuca	
in Mesophyll	7,33	6,86	6,83	13,01	Prozent Asche in der Trockensubstanz
in Rippen	7,12	9,01	9,09	17,07	

Albinotische Blätter von Quercus rubra wurden von CHURCH⁵⁾ untersucht, und enthalten nach diesen Angaben prozentisch weniger Trockensubstanz, weniger organische Stoffe und mehr Mineralstoffe als grüne Blätter derselben Pflanze.

	Wasser	Trockensubst.	organ. Stoffe	Aschenproz. d. Frischsubst.	Aschenproz. d. Trockensubst.
albinotisch	72,69	27,31	24,65	2,66	9,74
grün	58,08	41,92	40,33	1,59	3,79

Näherer Einblick in diese Verhältnisse fehlt aber noch.

Wiederholt ist angegeben worden, daß die Blätter der Forstbäume in höheren Gebirgslagen weniger Aschenstoffe in ihrer Trockensubstanz enthalten, als in tieferen Lagen. So gibt WEBER⁶⁾ von Larix an, daß Bäume in 117 m Meereshöhe 6,02 Proz. Asche, in 1068 m Höhe aber 2,49 Proz. Aschenstoffe in der Trockensubstanz ihres Laubes enthielten. Das Gleiche wurde von Fagus silvatica angegeben: 272 m: 4,61 Proz. Asche; 1370 m: 3,94 Proz. Asche. Doch ist die Deutung dieser Erfahrungen noch keineswegs sicher.

Untersuchungen über den relativen Aschenstoffgehalt bei Licht- und Schattenblättern einer und derselben Pflanzenart fehlen noch. Hingegen liegen eine Anzahl von Beobachtungen vor, welche sich auf den Mineralstoffgehalt von etiolierten Pflanzen im Vergleich zu grünen Exemplaren beziehen. WEBER⁷⁾ fand zuerst für Pisum, daß etiolierte Pflanzen

1) C. FRUHWIRTH u. W. ZIELSTORFF, Landw. Versuchstat., Bd. LV, p. 9 (1901); ferner SESSL, Zeitschr. landw. Versuchswes. Österr., Bd. VII, p. 39 (1904) für Polygonum sachalinense. — 2) C. COUNCLER, Landw. Versuchstat., Bd. XXIX, p. 241 (1883). — 3) N. KAËRIYAMA, Bot. Literaturbl., 1903, p. 365. — 4) DAHLEN, Landw. Jahrb., 1874, p. 321. — 5) A. H. CHURCH, Journ. chem. soc., 1886, Vol. I, p. 839. — 6) WEBER, Just bot. Jahresber., 1873, p. 508; WOLFF, Aschenanalysen, Bd. II, p. 74, 89, 94. — 7) R. WEBER, Landw. Versuchstat., Bd. XVIII, p. 18 (1875).

prozentisch weniger Aschenstoffe in der Trockensubstanz führen, als grüne Vergleichspflanzen, und daß besonders im Kalkgehalte der Asche ein namhafter Unterschied zu Ungunsten der etiolierten Exemplare besteht. Die unter farbigen Gläsern angestellten Kulturen WEBERS blieben ohne entscheidendes Ergebnis hinsichtlich der Variation des Aschenstoffgehaltes der Blätter. Die Resultate WEBERS wurden später wiederholt bestätigt [GODLEWSKI, JUMELLE, PALLADIN, ANDRÉ¹⁾]. So gab JUMELLE für *Lupinus* folgende Zahlen für den Reinaschengehalt in Grammen:

	Stengel	Kotyledonen	Hypokotyl	Wurzel
grün	0,035 g	0,015 g	0,009 g	0,007 g
etioliert	0,005 „	0,012 „	0,027 „	0,006 „

Die meisten Werte wurden leider nur in Prozenten der Trockensubstanz geliefert.

	Blätter	grün	etioliert	
Triticum	13 ^d	10,75 Proz.	9,41 Proz.	} PALLADIN
Vicia Faba	25 ^d	10,30 „	7,54 „	

Übrigens hat nach den Feststellungen von ANDRÉ die Temperatur, bei welcher die etiolierten Pflanzen erwachsen, einen sehr namhaften Einfluß auf den Effekt des Versuches. Während etiolierte Pflanzen bei 15° C stets einen niedrigeren Aschengehalt aufwiesen, als normale Pflanzen, erwies sich der Mineralstoffgehalt von etiolierten Pflanzen (Mais, Lupine) bei 30° C höher als der Aschengehalt in der Trockensubstanz normaler Pflanzen. Dies soll wesentlich auf einem Mehrgehalt an Kieselsäure beruhen. Kalkarmut war bei etiolierten Pflanzen wohl immer zu konstatieren. Deswegen zeigen sich nach CUBONI²⁾ in etiolierten Vitisblättern die Drusen von oxalsaurem Kalk viel sparsamer entwickelt: vergeilte Blätter von Urticaceen weisen in ihren Cystolithen viel weniger Kalk auf, oder bringen selbst keine Cystolithen hervor, und auch die Kalkhaare der Boragaceen sind an etiolierten Blättern viel ärmer an Kalk [CHAREYRE³⁾].

Einfache Beziehungen zwischen Aschengehalt der Laubblätter und der dargereichten Düngerquantität haben sich in den zahlreichen analytischen Untersuchungen über den Einfluß der Düngung nicht ergeben. Steigerung des Mineralstoffgehaltes bei gesteigerter Zufuhr verschieden zusammengesetzter mineralischer Nahrung kann wohl vorkommen, und wurde wiederholt festgestellt; doch bleibt diese Wirkung in anderen Fällen wieder aus. Einschlägige Versuche sind in den Zusammenstellungen WOLFFs in größerer Menge einzusehen, worauf mangels einer besseren Einsicht in die physiologischen Beziehungen hier verwiesen sei; leider sind, wie in den meisten anderen Fällen, meist nur die relativen Verhältnisse zwischen Trockensubstanz und Aschenstoffen und Mineralsubstanzen untereinander angegeben, und die absoluten Werte nicht zu ersehen.

1) GODLEWSKI, Bot. Ztg., 1879, p. 97; JUMELLE, Rev. génér. Bot., 1889; W. PALLADIN, Ber. bot. Ges., Bd. X, p. 179 (1892); G. ANDRÉ, Compt. rend., Tome CXXX, p. 1198 (1900); Tome CXXXIV, p. 668 (1902). — 2) CUBONI, Bot. Centr., 1884, Bd. XVII, p. 332. — 3) CHAREYRE, Compt. rend., Tome XCVI (1883); Bot. Ztg., 1884, p. 526.

§ 2.

Die einzelnen Mineralstoffe.

Der Kaligehalt der Laubblätter ist charakteristischerweise regelmäßig ein sehr hoher und pflegt 30–50 Proz. der Reinasche auszumachen, so daß die Laubblätter neben den Samennährgeweben zu den kalireichsten Pflanzenorganen zu rechnen sind. Die in manchen Analysen sich ergebenden niedrigen prozentischen Werte für Kali haben öfters ihren Grund in einem hohen Kieselsäure- oder auch Kalkreichtum der Blätterasche, und daß der absolute Wert für Kali auch hier kein niedriger ist, lehrt die hohe Zahl für den Gehalt an Gesamtasche. In anderen Fällen endlich drückt ein hoher Kochsalzgehalt der Asche den Prozentwert für Kali herab. Aus den bei WOLFF gegebenen zahlreichen Analysenzahlen seien als hohe Kaliwerte hervorgehoben:

<i>Luzula maxima</i>	48,06 Proz. K_2O	<i>Phaseolus vulgaris</i>	41,55 Proz. K_2O
<i>Bromus unioloides</i>	56,94 " "	<i>Vicia Faba</i>	53,75 " "
<i>Genista tinctoria</i>	42,84 " "	<i>Lilium candidum</i>	41,26 " "
<i>Vitis vinifera</i>	40,26 " "	<i>Adonis aestivalis</i>	48,76 " "
<i>Camellia Thea</i>	39,98 " "	<i>Colchicum autumnale</i>	48,27 " "
<i>Achillea Millefolium</i>	47,81 " "	<i>Majanthemum bifol.</i>	55,70 " "
<i>Zea Mays</i>	53,20 " "	<i>Centaurea Cyanus</i>	52,84 " "

Die Schwankungen des Kaligehaltes werden infolge des verschiedenen Anteiles, welchen andere Bestandteile an der Zusammensetzung der Asche nehmen, ziemlich bedeutend gefunden. Nach WOLFF (l. c., Bd. II, p. 135) schwanken die Kaliwerte bei *Solanum tuberosum* von 6,4–42,8 Proz., bei *Beta vulgaris* von 9,0–45,9 Proz., bei *Brassica Rapa* von 12,3–36,7 Proz., *Daucus Carota* 7,7–22,3 Proz., *Cichorium Intybus* 11,5–60 Proz., bei *Nicotiana Tabacum* nach KOSUTANY¹⁾ von 10–43 Proz.

Reichliche Kalidüngung kann den Kaligehalt der Laubblätter direkt erhöhen, anscheinend besonders bei normal $NaCl$ -reichen Gewächsen. HABEDANK²⁾ fand bei Düngung von Futterrunkelrübe mit rohem Kaliumsulfat:

	K_2O	Na_2O	Reinasche in Proz. der Trocken- substanz	Trocken- substanz Proz.	Asche in Proz. der Frischsubst.
Blätter ungedüngt	16,30	25,50	13,94	8,25	1,15
Düngung 1 Zentner K_2SO_4	34,96	14,05	14,17	8,89	1,26
" 2 " "	32,92	17,33	13,71	8,39	1,15
" 3 " "	30,64	17,67	18,67	7,82	1,46

Während des Lebenslaufes der Blätter sehen wir meist den Kaligehalt dauernd zunehmen, was sich in den absoluten Zahlen deutlich ausprägt. Da sich die Blätter rasch an organischen Stoffen anreichern, bildet das Kali in den jüngsten Blättern den größten Anteil in der Trockensubstanz, und indem die Blätter während ihrer Entwicklung sehr viel Kalk, auch Kieselsäure, aufnehmen, nimmt auch das Kali an der prozentischen Zusammensetzung der Reinasche trotz der absoluten K-Zunahme einen immer geringer werdenden Anteil. Als Beispiel, wie

1) KOSUTANY, Just bot. Jahresber., 1881, Bd. I, p. 39. — 2) H. HABEDANK (1870), zit. bei WOLFF, Bd. II, p. 43.

sich die absoluten Kaliwerte während der Vegetationsperiode stellen, seien die durch TUCKER und TOLLENS für 500 Platanusblätter ermittelten Zahlen angeführt:

	Trockensubst.	Reinasche	K ₂ O	Na ₂ O
am 13. Juni	142,5284	8,6985	1,9483	0,3152
„ 15. Juli	184,6968	11,6187	2,1055	0,4187
„ 22. Aug.	182,7988	17,8137	2,123	0,4299
„ 7. Sept.	193,8481	20,1175	2,2313	0,5641
„ 8. Okt.	196,2402	21,3332	1,5658	0,2898
„ 24. „ (ungedeckt)	148,8130	17,9706	0,9937	0,2439
„ 24. Okt. (gedeckt)	152,8367	19,3781	1,099	0,3211
„ 5. Nov. (ungedeckt)	166,0675	20,3449	0,8872	0,2273

Erst zum Ende der Vegetationsperiode zeigt sich eine ansehnliche Verminderung, welche möglicherweise als Rückströmen in die Speicher- gewebe der Zweige zu deuten ist. Das Natron zeigt diese Verhältnisse nur schwach ausgeprägt.

Schon weniger zutreffend wird das Bild, wenn man die Reinasche- menge und Kalimenge in Prozenten des Frischgewichtes ausdrückt, doch erscheint hier noch immer das stetige Anwachsen der Kalimenge ersicht- lich. So in den Zahlen von DULK für *Fagus silvatica*: In 1000 g Frisch- gewicht von Buchenblättern waren enthalten:

	am 26. V.	26. VI.	26. VII.	25. VIII.	26. IX.	26. X.	7. XI.
Reinasche	9,72	13,56	17,21	20,79	20,27	21,96	21,49
Kali	3,15	4,14	4,23	5,14	5,02	7,72	4,43

GRANDEAU und FLICHE fanden in 1000 g Frischsubstanz der Blätter bei *Robinia* am 2. Mai 5,067; 3. Juli 5,341; 7. September 2,410; 13. Ok- tober 1,701 Teile Kali; bei *Prunus avium* am 28. April 7,67; 3. Juli 5,17; 7. September 3,46; 2. Oktober 3,83 Teile Kalium u. s. f. Der Abfall an Kali zeigt sich erst knapp vor dem Ende der Vegetationszeit ausgeprägt. Dieselben Autoren geben noch analoge Daten für *Castanea* und *Betula*; in den Zahlen von BRETSCHNEIDER und KÜLLENBERG (WOLFF ¹, 109) zeigt sich für *Linum* ein kontinuierliches Ansteigen des Kali bis zum Schluß. Auch sind die Daten von WUNDER¹) für Turnips und von SCHULZ²) für *Cichorium* zu vergleichen, sowie jene von BRETSCHNEIDER (zit. bei WOLFF I. 86) für Zuckerrübe.

Rechnet man das Kali, wie es in den vorhandenen Analysen so vielfach geschah, in Prozenten der Reinasche, so stellt sich ein stetiger Abfall heraus, weil andere Aschenstoffe, besonders Kalk, rascher zu- nehmen als das Kali. So verringerte sich der Prozentgehalt der Asche von *Solanum tuberosum*-Blättern nach WOLFF (I, 75) vom 1. Juli zum 2. Oktober von 31,3 auf 6,38 Proz., jener der Zuckerrübenblätter nach BRETSCHNEIDER und METZDORFF (WOLFF I, 87) vom 20. Juli bis 16. Ok- tober von 17,75 auf 12,62 Proz., der Kaligehalt der Asche der zwei oberen Blätter von *Avena sativa* in den Versuchen von ARENDT³) vom 10. Juni bis 31. Juli von 50,42 auf 24,81 Proz.

¹) G. WUNDER, Landw. Versuchstat., Bd. III, p. 191 (1861). — ²) H. SCHULZ, *ibid.*, Bd. IX, p. 203. — ³) R. ARENDT, *ibid.*, Bd. I, p. 50 (1860).

Speziell für die Getreidearten erbrachte PIERRE¹⁾ den Nachweis der stetigen Kalizunahme bis zur Fruchtreife, und für Mesembryanthemum und Sedumarten kam ANDRÉ²⁾ zu demselben Ergebnis.

Auch bei mehrjährigen Blättern tritt nach den Erfahrungen von SCHROEDER, DULK, GRANDEAU und FLICHE das Verhältnis zutage, daß der Kaligehalt (absolute Zahlen liegen nicht vor, nur Werte für den Kaligehalt von 1000 g frischer Blattsubstanz) im ersten Jahre stetig zunimmt und mit geringen Schwankungen während der ganzen Lebensdauer der Blätter erhalten bleibt. In Prozenten der Reinasche gerechnet, nimmt auch hier der Kaligehalt infolge des Anwachsens anderer Aschenbestandteile stetig ab. Nach DULK enthielten Nadeln von Pinus silvestris:

			Trocken- subst.	Asche darin Proz.	K ₂ O darin Proz.	Asche und K ₂ O in 1000 g Frischgewicht	
Am	5. Juli	1-jähr.	29,27	2,08	38,59	6,09	2,35
"	5. "	2- "	48,35	1,56	25,14	7,54	2,39
"	5. "	3- "	48,39	1,85	21,64	8,95	1,63
"	5. "	4- "	49,31	2,08	17,97	10,26	1,84
"	27. Oktob.	1- "	37,02	2,41	38,87	8,92	3,47
"	27. "	2- "	40,44	2,31	30,86	9,34	2,88

Nach den bei WOLFF mitgeteilten Analysen ergab es sich in einigen Fällen, daß die Meereshöhe des Standortes Einfluß auf die Größe des Anteils des Kali an der Zusammensetzung der Blätterasche nahm; ob tatsächlich derartige Befunde regelmäßig vorkommen, wäre noch zu bestätigen.

Die albinotischen Blätter von Quercus rubra, welche CHURCH untersuchte, wiesen in ihrer Asche prozentisch viel mehr Kali und viel weniger Kalk auf als die grünen Blätter, und auch in Prozenten der Frischsubstanz ergab sich eine Kalivermehrung in den weißen Blattstellen:

	Kali in Proz. der Reinasche	Kali in Proz. der Frischsubstanz
Grün	29,10	0,46
Albinotisch	42,38	1,13

Im Zusammenhange mit dem verminderten Kalkgehalte wurde auch bei etiolierten Blättern in den oben zitierten Untersuchungen der Kaligehalt der Asche etwas höher gefunden als in normalen grünen Vergleichsblättern.

Welche Rolle das Kali im Stoffwechsel und in den Funktionen der Laubblätter übernimmt, läßt sich derzeit in keiner Weise bestimmter bezeichnen. Da Bestimmungen der als Kaliumion vorhandenen Kaliquantität und des in anderen Formen vorhandenen Kali gänzlich fehlen, so ist selbst die Bedeutung der verschiedenen Bindungsformen des Kalium noch völlig unklar. In dieser Richtung hätten wohl die ersten Recherchen einzusetzen. Einstweilen sind natürlich alle Hypothesen, die von verschiedenen Autoren über die Rolle des Kali in den Assimilationsorganen aufgestellt worden sind, wenig fruchtbar, und wenn z. B. MITTELSTAEDT³⁾ dem Kali die „Funktion eines Kraftüberträgers“ zuteilt, welchem die Kondensation des Formaldehyds zu Zucker und Stärke obliegt, so ist damit kaum ein positives Resultat für weitere Forschung gegeben.

1) J. PIERRE, Compt. rend., Tome LXVIII, p. 1526 (1868); Ber. chem. Ges., Bd. III, p. 35 (1870); Ann. agron., Tome II, p. 59, (1876); Biederm. Centr. Agrik.-Chem., Bd. X, p. 266 (1876). — 2) G. ANDRÉ, Compt. rend., Tome CXXXVII, p. 1272 (1903). — 3) O. MITTELSTAEDT, Chem. Centr., 1896, Bd. II, p. 632.

Natron ist ein ganz regelmäßiger Bestandteil der Laubblattasche, wenn auch seine Quantität nicht selten bis unter 0,01 Proz. der Reinasche herabsinkt. 1—3 Proz. Na_2O in der Reinasche ist in den Aschenanalysen von Blättern die gewöhnlichste Angabe. Doch steigt der Gehalt auch bei Nicht-Halophyten öfters bis auf 5—10 Proz. hinauf. Aus den bei WOLFF mitgeteilten Analysen seien als höhere Natronzahlen folgende namhaft gemacht:

	Na_2O		Na_2O
Bambusa arundinacea	12,77 Proz.	Spinacia oleracea	39,16 Proz.
Daucus Carota	30,80 "	Zuckerrübe	39,26 "
Cichorium Intybus	18,08 "	Mangold in der Nähe	
Brassica Rapa	1,26 "	des Meeres	41,89 "
Scrophularia nodosa	1,49 "	Senecio vulgaris	18,55 "
Orchis Morio	2,71 "	Conium maculatum	18,44 "
Cactus	36,37 "	Ranunculus Ficaria	15,27 "
Brassica oleracea	14,2 "		

Die Schwankungen des Natrongehaltes sind durchwegs sehr beträchtliche, so daß obige Zahlen nur als zufällige Maximalwerte für die betreffenden Pflanzen angesehen werden können. So schwankt nach WOLFFS Daten der Natrongehalt der Blätter von Solanum tuberosum von Spuren bis 7,4 Proz., bei Fitterrunkel von 10,4—34,6 Proz., Zuckerrübe 2,7—30,8 Proz., Turnips 1—20,3 Proz., Daucus 8,8—28,7 Proz., Cichorium 4,1—28,1 Proz. und von Nicotiana nach KOSUTANY von 0,03 bis 10,7 Proz. der Reinasche.

Es wurde schon erwähnt, daß der Natrongehalt während des Lebensganges der Blätter die Veränderungen, welche der Kaligehalt aufweist, nur andeutet und dieselbe nicht präzise mitmacht. Möglicherweise dient das Natron zu einer Reihe von Funktionen, ganz analog wie das Kali, ohne es in jeder Hinsicht ersetzen zu können. Doch ist über eine derartige partielle Substitution noch nichts Beweisendes bekannt geworden. Daß natronreiche Blätter prozentisch weniger Kali enthalten müssen als natronarme Organe, ist selbstverständlich, und nur absolute Werte für Kali und Natron könnten hier etwas über das obwaltende Verhältnis aussagen.

Kalk ist in den meisten Fällen derjenige Mineralstoff, welcher den hervorragendsten Anteil an der Zusammensetzung der Asche von vollentwickelten Laubblättern nimmt, und während des Wachstums der Blätter am ausgiebigsten eine Vermehrung erfährt. Ältere und neuere Beobachtungen lehren, daß manche Pflanzen gegen eine Herabsetzung der Kalkzufuhr sehr empfindlich reagieren, wie schon BOEHM¹⁾ für Phaseolus fand, und es wird an anderer Stelle zu zeigen sein, daß die Schädigung unter gewissen Bedingungen besonders leicht erfolgt (Gegenswart größerer Mengen von Magnesiumsalzen). Die Angaben SCHIMPER²⁾, daß junge Triebe von Tradescantia Selloi in kalkfreien Lösungen kalkfreie Blätter von normaler Beschaffenheit hervorzubringen vermögen, sind nach den Nachprüfungen von LOEW³⁾ und BENECKE⁴⁾ wahrscheinlich nicht aufrecht zu erhalten. Kein Zweifel kann darüber bestehen, daß die Funktionen, welche von Kalkverbindungen im Stoffwechsel der Laubblätter ausgeübt werden, sehr mannigfaltiger Natur sind. Schon

1) J. BOEHM, Ber. chem. Ges., Bd. VIII, p. 682 (1875). — 2) F. W. SCHIMPER, Flora 1890, p. 245. — 3) O. LOEW, Flora 1892, p. 373. — 4) W. BENECKE, Bot. Ztg., 1903, Bd. I, p. 104.

das stete Anwachsen des Kalkgehaltes der Blätterasche mit zunehmendem Alter des Organs, ferner das vikariierende Verhältnis zur Kieselsäure, welches in vielen Fällen gefunden wird, deutet darauf hin, daß den Kalkverbindungen eine wichtige Bedeutung beim Aufbau des Zellhautgerüstes der Blätter zufällt und der Kalk die Rolle einer „Stützsubstanz“ ebenso übernimmt, wie er im Tierreiche als schalen- und knochenbildende Substanz aufzutreten pflegt. Wie in Kap. XXVII ausgeführt wurde, dürfen wir, auf manche Befunde gestützt, annehmen, daß in der Mittellamelle der verschiedensten Gewebe Kalkverbindungen (pektinsaurer Kalk) reichlich zugegen sind. Auf andauernde Bindung von Kalk durch Substanzen der Zellmembranen ist es vielleicht auch zurückzuführen, wenn in den mehrjährigen Coniferennadeln die Kalkmenge durch mehrere Vegetationsperioden hindurch vermehrt wird. Wir finden den Kalkreichtum der Blätter immer dann geringer, wenn die Ausbildung des Zellhautgerüstes eine Hemmung erleidet, was speziell bei Unterbleiben der Kohlensäureassimilation eine gewöhnliche Folge darstellt. So fand CHURCH in albinotischen Blättern von *Quercus rubra* nur 8,25 Proz. der Reinasche an Kalk, während die Asche der grünen Blätter dieser Eichenart 24,5 Proz. Kalkgehalt aufwies. Auch etioliierte Blätter enthalten viel weniger Kalk als normale Lichtblätter. WEBER fand bei *Pisum* den Kalkgehalt der Asche grüner Blätter mit 25,13 Proz., während etioliierte Erbsenblätter nur 12,18 Proz. Kalk in der Reinasche enthielten. Natürlich muß schon daraus, daß eine normale Ausbildung des Zellhautgerüstes ohne ausreichende Versorgung mit Kalk in passender Form nicht stattfinden kann, auch umgekehrt die assimilatorische Funktion des Blattes durch diesen schweren Defekt und die intensive Wachstumsstörung sehr leiden. Daß noch andere Einflüsse von Kalkmangel auf die Assimilations-tätigkeit entfaltet werden können, ist nicht unwahrscheinlich, doch zeigen die noch näher zu erörternden Erfahrungen von MOLISCH und von BENECKE über Gedeihen mancher chlorophyllführender Algen in kalkfreien Nährlösungen, daß kaum eine allgemein geltende und direkte Beziehung zwischen Kalkverbindungen und Chlorophylltätigkeit bestehen dürfte. Auf Grund der Erfahrung, daß die durch Oxalate und Magnesiumsalze entstehenden Schrumpfung des Cytoplasma und Verquellungen der Chloroplasten durch Zusatz eines Kalksalzes bei grünen Pflanzen verhindert werden können, hat O. LOEW¹⁾ die Theorie aufgestellt, daß die Zellkerne und Chloroplasten grüner Pflanzen aus Kalkproteinverbindungen bestehen, welche durch Wechselwirkung mit Oxalaten oder Mg-Salzen zerstört werden, sobald kein hinreichendes Zu-strömen von Kalkverbindungen in die Zelle statthat. Direkte Beweise für derartige Auffassungen ließen sich jedoch bisher nicht beibringen. Jedenfalls ist es sehr wahrscheinlich, daß Kalkverbindungen von Nuklealbuminen, Nukleinsäuren etc. in der Pflanzenzelle als wichtige Bestandteile noch aufgefunden werden können. Die von LOEW herangezogenen Befunde lassen sich aber noch auf andere Weise erklären.

Daß Kalkverbindungen in den Laubblättern ausgiebig zur Bindung von Stoffwechselprodukten, die in größerer Ansammlung schädlich wirken würden, wie es bei Säuren, vor allem Oxalsäure, der Fall ist, herangezogen werden und hiermit wichtige Stoffwechselfunktionen ausüben, ist kaum zu bezweifeln, und die anatomische Erfahrung lehrt, daß sehr

1) O. LOEW, Landw. Jahrb., 1902, 1903; Flora 1903, p. 489; auch *ibid.*, 1892, p. 382. Hierzu P. BRUCH, Landw. Jahrb., 1901; BENECKE, Bot. Ztg., 1898, Abt. I, p. 92; 1904, Abt. II, p. 113.

große Mengen von Kalk, als Oxalat gebunden, in den Laubblättern vorkommen können. Doch braucht man nicht, wie es SCHIMPER vielleicht zu einseitig tat, in der Oxalsäurebindung die Hauptfunktion des aufgenommenen Kalkes zu erblicken. Dies folgt schon daraus, daß nicht alle Blätter Oxalsäure bis zur Grenze toxischer Wirkungen formieren und auch bei genügender Kalkzufuhr Kalkoxalat nicht in allen Pflanzenblättern abgelagert wird¹⁾.

Die Ansicht, daß den Kalkverbindungen eine wichtige Rolle bei der Translokation der Kohlenhydrate in den Laubblättern zuzuschreiben wäre [NOBBE, RAUMER und KELLERMANN, LIEBENBERG, PRIANISCHNIKOFF²⁾] halte ich nicht für wahrscheinlich und keinesfalls ist dieselbe so weit fundiert, als daß sie einer kritischen Diskussion zugänglich wäre.

Akzessorische Bedeutung kommt Kalkverbindungen gewiß in vielen einzelnen Fällen zu, die einer speziellen Diskussion hier nicht unterworfen werden können. Hingewiesen sei darauf, daß z. B. zur normalen Ausbildung von Cystolithen in zahlreichen Fällen die ausreichende Kalkzufuhr eine notwendige Vorbedingung darstellt³⁾, so auch bei vielen Haaren etc.

In ausgewachsenen Blättern findet man nicht selten 50—60 Proz., ja noch mehr an Kalk in der Reinasche. So enthalten nach den Zusammenstellungen von WOLFF die Blätter von:

<i>Olea europaea</i>	52,82 Proz. CaO	<i>Abies pectinata</i>	66,54 Proz. CaO
<i>Prosopis Algarobilla</i>	60,47 „ „	<i>Citrus Aurantium</i>	56,38 „ „
<i>Humulus Lupulus</i>	49,67 „ „	<i>Ephedra vulgaris</i>	56,83 „ „
<i>Nicotiana Tabacum</i>	54,33 „ „	<i>Vitis vinifera</i>	34—60,9 „ „
<i>Pirus Malus</i>	53,39 „ „	<i>Cynara Scolymus</i>	53,07 „ „
<i>Sedum album</i>	65,21 „ „	<i>Glaucium luteum</i>	52,07 „ „
„ <i>reflexum</i>	53,99 „ „	<i>Carpinus Betulus</i>	61,14 „ „

Sonst ist 20—40 Proz. Kalkgehalt in der Blätterasche die Regel. Pflanzen, welche Kalkboden lieben, zeichnen sich nicht in allen Fällen durch höheren Kalkgehalt ihrer Blätter aus. Beispiele:

<i>Erica carnea</i>	32,07 Proz. CaO	<i>Triticum repens</i>	7,28 Proz. CaO
<i>Leontopodium alpinum</i>	29,80 „ „	<i>Galeopsis Ladanum</i>	24,93 „ „
<i>Onobrychis sativa</i>	31,01 „ „	<i>Sedum album</i>	65,21 „ „
<i>Sesleria coerulea</i>	17,13 „ „	<i>Festuca glauca</i>	23,24 „ „
		<i>Medicago sativa</i>	41,34 „ „

Über minimale Werte des Kalkgehaltes bei Laubblättern geben nachfolgende Zahlen Aufschluß:

<i>Thea sinensis</i>	8,77 Proz. CaO	<i>Bambusa arundinacea</i>	4,48 Proz. CaO
<i>Carex stricta</i>	3,61 „ „	<i>Saccharum officinarum</i>	3,13 „ „
„ <i>vesicaria</i>	4,90 „ „	<i>Tripsacum dactyloides</i>	1,64 „ „
„ <i>vulpina</i>	7,20 „ „	<i>Briza media</i>	2,00 „ „
<i>Luzula maxima</i>	5,95 „ „	<i>Sporobolus indicus</i>	2,64 „ „
<i>Scirpus lacustris</i>	7,64 „ „	<i>Stellaria media</i>	4,80 „ „
<i>Hordeum murinum</i>	3,20 „ „	<i>Ajuga reptans</i>	2,10 „ „
<i>Lolium temulentum</i>	4,70 „ „	<i>Colchicum autumnale</i>	5,61 „ „
<i>Milium effusum</i>	4,40 „ „	<i>Larix decidua</i>	4,26 „ „

1) Hierzu KOHL, Kalksalze u. Kieselsäure, 1889; GROOM, Ann. of Bot., 1896, p. 95. — 2) NOBBE, Landw. Versuchstat., Bd. XIII, p. 323 (1870); RAUMER u. KELLERMANN, ibid., Bd. XXV, p. 25 (1880); LIEBENBERG, Wien. Akad., Bd. LXXXIV, p. 447 (1881); PRIANISCHNIKOFF, Landw. Versuchstat., Bd. XLV, p. 274 (1894); GROOM, Ann. of Bot., Vol. X, p. 91 (1896). — 3) Über kalkfreie Cystolithen: MOLISCH, Österr. bot. Zeitschr., 1882, p. 345.

Bei den angeführten Cyperaceen und Gramineen ist die Asche reich an Kieselsäure. Über Schwankungen des Kalkgehaltes geben folgende Werte nach den Zusammenstellungen von WOLFF Aufschluß:

Kartoffel	16,1—46,7 Proz. CaO	Futterrunkel	6,6—13,9 Proz. CaO
Turnips	25,6—40,7 „ „	Zuckerrübe	5,7—32,3 „ „
Möhre	21,3—41,8 „ „	Cichorie	13,5—26,1 „ „
Tabak	27,1—60,3 „ „		

wobei auch abnorme Minima mitberücksichtigt sind.

Während des Heranwachsens der Blätter nimmt der Kalkgehalt derselben kontinuierlich so stark zu, daß alte Blätter die zehn- und mehrfache Menge von der im Jugendzustande der Blätter vorhanden gewesenen Kalkquantität aufweisen können. In dem von TUCKER und TOLLENS untersuchten Falle enthielten 500 Platanusblätter am 13. Juni 2,49 g CaO, am 5. November aber 9,16 g, woraus ersehen werden kann, daß nicht nur im Kulminationspunkte des Wachstums die Kalkvermehrung ansehnlich ausfällt. Die Vermehrung der Asche geschieht in den späteren Lebensstadien zum größten Teil durch Aufnahme von Kalk, so daß der prozentische Gehalt der Reinasche an Kalk sehr rasch zunimmt. GRANDEAU und FLICHE fanden bei Robinia vom 2. Mai bis 7. September eine kontinuierliche Steigerung des Kalkgehaltes der Blätterasche von 20,82 Proz. auf 72,97 Proz. und zuletzt waren sogar 3,77 Proz. der Frischsubstanz der Blätter CaO; auch bei Betula wuchs der Kalkgehalt der Laubasche vom 30. April bis Oktober von 28,72 Proz. auf 50,76 Proz. und bei Castanea in derselben Zeit von 18,41 Proz. auf 49,5 Proz., während bei Prunus Avium nur eine Zunahme von 30,57 auf 44,05 Proz. erfolgte. Die Herzblätter der Zuckerrübe enthielten in Analysen von BRETSCHNEIDER und KÜLLENBERG nur 4,76 Proz. CaO in der Asche, während die äußersten Blätter 24,2 Proz. CaO-Gehalt aufwiesen.

In mehrjährigen Blättern (die Untersuchungen beziehen sich meist auf Coniferennadeln) steigt die Kalkmenge durch mehrere Vegetationsperioden hindurch an. Für Pinus austriaca bestimmten GRANDEAU und FLICHE den Kalkgehalt in 1000 g Frischgewicht bei ganz jungen Nadeln im Juni mit 0,74, während im Oktober desselben Jahres 3,63 ‰ CaO gefunden wurde, im Mai des zweiten Lebensjahres 4,35 ‰, im Oktober 5,39 ‰, im Mai des dritten Lebensjahres 6,71 ‰, im Oktober 6,79 ‰, im Mai des vierten Lebensjahres 10,14 ‰, im Oktober 12,83 ‰ und im Mai des fünften Jahres 18,92 ‰. In Prozenten der Reinasche stieg der Kalkgehalt an von 15,53—69,32 ‰.

Barytgehalt von Blättern gehört wohl zu den selteneren natürlichen Vorkommnissen. Der auf barythaltigem Nilschlamm erwachsene ägyptische Weizen wurde durch DWORZAK¹⁾ untersucht. Hier waren die Blätter reicher an Baryt, als die Stengel, und 5,506 g. Blätterasche enthielt 0,0049 g BaO, während 5,806 g Stengelasche nur 0,0015 BaO aufwies.

Die bisher aufgedeckten Verhältnisse des Magnesiagehaltes der Laubblätter bieten manche beachtenswerte Momente dar, doch müssen erst künftige experimentelle Forschungen bestimmte Anhaltspunkte zur Beurteilung der Funktionen, welche Magnesiaverbindungen im Stoffwechsel der Blätter übernehmen müssen und übernehmen können, liefern. Wichtig ist jedenfalls, daß wir den Magnesiaverbindungen einen unentbehrlichen

1) H. DWORZAK, Landw. Versuchstat., Bd. XVII, p. 398 (1874).

Anteil an der Konstitution des Zellplasmas und der Reserveproteide zuerkennen müssen, so wie die sichere Erfahrung, daß der Chlorophyllfarbstoff eine magnesiumhaltige Verbindung darstellt, und so die wichtigsten Funktionen des Blattes augenscheinlich mit dem Magnesium zusammenhängen. Damit müssen aber nicht alle Funktionen des Magnesiums erschöpft sein, und es erscheint jedenfalls bemerkenswert, daß eine Reihe von Beobachtungen ein stetes Ansteigen des Magnesiumgehaltes nicht nur absolut, sondern auch in Reinaschenprozenten gerechnet feststellen, so daß die Frage aufzuwerfen ist, ob nicht Magnesium analog wie in den tierischen Knochen, auch in pflanzlichen Zellhäuten, wenigstens in manchen Fällen als „gerüstbildende“ Substanz auftreten kann, so wie Kalk. Doch ist dieser Frage bisher noch nicht experimentell näher getreten worden. Daß aber Magnesiumsalze unter bestimmten Bedingungen bei chlorophyllhaltigen Organen auch schädliche Wirkungen ausüben können, ist eine sehr interessante, schon von WOLF, NOBBE, BOEHM¹⁾ beobachtete Tatsache, welche von RAUMER, O. LOEW, sowie ATTERBERG und ULBRICHT²⁾ in ihrem Zusammenhang mit Kalkmangel erkannt worden ist. LOEW hat mit Recht betont, daß das gegenseitige Mengenverhältnis von Kalk und Magnesia: „Kalkfaktor“ eine wichtige Größe für das Gedeihen der Pflanzen darstellt. Selbstverständlich ist es jedoch nicht erlaubt, alle schädlichen Wirkungen des Kalkmangels auf Giftwirkung gleichzeitig anwesender Magnesiumsalze zu beziehen, und übrigens ist, wie BENECKE gezeigt hat, die durch Kalkzufuhr reparable Schädigung nicht für Mg spezifisch, sondern läßt sich auch durch andere Salze und Salzgemische ($\text{KNO}_3 + \text{Kaliumphosphat}$) erzeugen. LOEW meinte, daß Baryt und Strontian ähnlich wirken wie Magnesia.

Der Magnesiagehalt der Blätterasche geht nicht selten über den Gehalt an Magnesia in Samennährgeweben und anderen Reservestoffbehältern bedeutend hinaus. Hohe Mg-Werte sind unter anderem folgende (nach WOLFF):

Prunus avium	12,33 Proz. MgO	Beta vulgaris	
Acer campestre	10,49 „ „	(Zuckerrübe)	25,93 Proz. MgO
Stellaria media	21,80 „ „	Erica carnea	15,54 „ „
Solanum tuberosum	28,47 „ „	Betula alba	15,35 „ „
Ilex Aquifolium	20,58 „ „	Scrophularia nodosa	15,65 „ „
Spiraea Ulmaria	18,02 „ „	Herniaria glabra	18,90 „ „

Als Minimalwerte seien angeführt:

	Proz.		Proz.
Acacia Cebil	1,85 MgO	Trifolium pratense	0,70 MgO
Gossypium herbaceum	0,94 „	Medicago sativa	1,00 „
Larix decidua	0,78 „	Brassica Rapa	1,00 „
Hordeum murinum	1,00 „	Thea chinensis	0,80 „
Triticum repens	0,05 „	Cichorium Intybus	1,11 „

Dies sind aber nur zufällige und nicht konstant auftretende Befunde bei der betreffenden Pflanzenart. Für die Größe der vorkommenden Schwankungen mögen folgende Daten Beispiele sein (nach WOLFF).

1) WOLF. Landw. Versuchstat., Bd. VI, p. 218; NOBBE, Die organ. Leistung des Kalium, p. 80; BOEHM, Sitz.-Ber. Wien. Akad., Bd. LXXI (1875). — 2) RAUMER, Landw. Versuchstat., Bd. XXV, p. 25 (1880); O. LOEW, Flora 1892, p. 380; 1903, p. 489; ATTERBERG u. ULBRICHT, Landw. Versuchstat., 1892; 1902, p. 104. Vgl. auch SESSL, Zeitschr. landw. Versuchswes. Österr., Bd. VI, p. 537 (1903).

Kartoffel	7,0—28,5 Proz. MgO	Zuckerrübe	6,8—20,5 Proz. MgO
Turnips	1,0— 9,3 „ „	Futterrunkel	6,7—14,5 „ „
Möhre	1,2— 6,7 „ „	Cichorie	1,1— 6,5 „ „
Tabak	6,1—24,8 „ „		

Am häufigsten enthält die Blätterasche 3—8 Proz. MgO. Kalkpflanzen unterscheiden sich im MgO-Gehalte nicht von Urgebirgspflanzen. Aus den angeführten Daten könnte man vermuten, daß in manchen Fällen tatsächlich weitaus der größte Teil der vorhandenen geringen Mg-Menge als Eiweißverbindung und im Chlorophyllfarbstoff gebunden vorkommt. Bemerkt sei, daß die kalkarmen und kieselsäurereichen Gramineenblätter auch wenig Magnesia führen: doch kann der MgO-Gehalt der Asche in anderen Fällen selbst deren Kalkgehalt übertreffen. Daß sich der MgO-Gehalt etiolierter Blätter in auffallender und konstanter Weise vom Mg-Gehalt grüner Blätter unterscheidet, haben die Aschenanalysen bisher nicht ergeben.

Das Ansteigen des MgO-Gehaltes in absoluter Gewichtsmenge während der Entwicklung und des Alterns der Blätter haben TUCKER und TOLLENS für 500 Platanusblätter verfolgt. Am 13. Juni wurden 0,24 g MgO gefunden, das Maximum von 0,85 g Ende August, worauf bis zum Laubfall eine geringe Abnahme bis 0,69 g sich einstellte. GRANDEAU und FLICHE geben Zahlen, auf 1000 g Frischgewicht berechnet, wonach bei Robinia, Prunus Avium, Betula und Castanea der Mg-Gehalt ziemlich erheblich anstieg, am stärksten bei Prunus und Betula: bei ersterem von 1,83 ‰ auf 5,77 ‰, bei letzterer von 0,55 ‰ auf 3,82 ‰ von Ende April bis Oktober. Bei Fagus fand DULK die Zunahme weniger groß. Bei der Zuckerrübe fanden BRETSCHNEIDER und KÜLLENBERG in 1000 g Frischgewicht der Herzblätter 0,61 g, der äußersten Blätter aber 3,49 g MgO. Andere Analysen, wie jene der Cichoriumblätter von SCHULZ und der Leinblätter von BRETSCHNEIDER und KÜLLENBERG zeigen nur geringe Bewegungen der Mg-Quantität während der Blattentwicklung. In Prozenten der Asche berechnet, stellte sich in den Analysen von GRANDEAU und FLICHE nur für Prunus und Betula eine starke Mg-Vermehrung heraus, bei der Birke von 4,4 Proz. auf 16,41 Proz.: in den anderen Fällen war der prozentische Mg-Gehalt der Asche zurückgegangen. Für Zuckerrübe fand BRETSCHNEIDER in der Asche der innersten Blätter 6,71 Proz. MgO, in der Asche der äußersten Blätter 24,48 Proz. MgO. Nur der Kalkgehalt zeigte in diesen Fällen einen ähnlichen Gang der Veränderung.

Auch für mehrjährige Blätter ergab sich ein kontinuierliches Ansteigen des absoluten Mg-Gehaltes bis zum Abfall der Blätter. So fanden GRANDEAU und FLICHE, daß die Nadeln von Pinus austriaca in ganz jungem Zustande auf 1000 g Frischgewicht 0,88 g MgO enthielten, als vierjährige Organe aber 2,5 g. Auf Reinascheprocente umgerechnet, nimmt der Magnesiagehalt aber in den Nadeln während des Älterwerdens ab. Interessant ist, daß jährlich zur Zeit der lebhaftesten Assimilations-tätigkeit der Gehalt der Blätterasche an Mg emporschnellte.

	3. Mai	26. Juni	4. September	22. Oktober
1. Lebensjahr	—	18,42 Proz.	25,89 Proz.	6,48 Proz.
2. „	6,27 Proz.	9,43 „	8,28 „	5,81 „
3. „	9,71 „	11,87 „	9,70 „	10,86 „
4. „	9,35 „	16,79 „	14,62 „	11,18 „
5. „	8,91 „	—	—	—

Tonerdegehalt der Asche von Laubblättern wird häufig als zufälliges, nicht konstantes Vorkommnis bezeichnet. So fand BERGSTRAND¹⁾ bei *Rubus arcticus* auf alaanreichem Boden der schwedischen Provinz Vesterbotten 3,47—5,59 Proz. der Asche an Al_2O_3 . Bereits FÜRST SALM HORSTMAR²⁾ erkannte bei seinen Versuchen mit *Avena* die Tonerde als entbehrlichen Aschenbestandteil der Blätter. Ein sehr bemerkenswertes Vorkommnis stellen die Tonerdekörper dar, welche RADLKOFER³⁾ bei einer Anzahl von *Symplocos*arten im Palissadenparenchym der Blätter (aber auch in den Zweigrindenparenchymzellen) auffand. Wahrscheinlich ist auch in die Epidermismembran Tonerde eingelagert. Mehr als 50 Proz. der Asche von *Symplocos*blättern besteht aus Tonerde. Nähere biochemische Untersuchungen hierüber wären noch anzustellen.

Wie die altbekannte Erscheinung der Chlorose grüner Pflanzen und deren Heilung durch Eisendarreichung lehrt (vgl. Bd. I, p. 448), ist der geringe Eisengehalt, welchen man in Laubblättern stets feststellen kann, ein notwendiges Lebensbedürfnis. Man kann sich z. B. bei Mais relativ leicht überzeugen, daß in Wasserkulturen das im Samen gebotene Eisen nicht lange ausreicht, und die Pflanzen schon in mäßigem Entwicklungsgrade ihre Blätter verbleichen lassen. Zusatz von etwas Eisenvitriol äußert bereits nach 1—2 Tagen seine Wirkung im Erscheinen grüner Streifen längs der Blattnerven und bald sind die Blätter voll dunkelgrün. Wenn man sieht, welch ansehnliches Trockengewicht ein Schimmelpilz bei Gegenwart der geringen Eisenspuren, welche in den dargereichten Nährmaterialien und den ausgesäten Konidien geboten waren, erzeugt, könnte man auf die Vermutung kommen, daß das Eisenbedürfnis der Laubblätter ein relativ größeres ist, als der Eisenbedarf bei Pilzen; doch liegen vergleichende Untersuchungen nicht vor, die hierin eine Entscheidung zuließen. Die an anderer Stelle dargelegten Erfahrungen über den Chlorophyllfarbstoff haben ergeben, daß das Pigment der Chloroplasten selbst eisenfrei ist, im Gegensatz zum roten Blutfarbstoff der Tiere und man ist gänzlich im unklaren, wo die Störung eingreift, welche die Chloroplasten bei Eisenmangel befällt; vielleicht leiden die Stromata, worauf manche Beobachtungen schließen lassen. Natürlich besteht aber auch die Möglichkeit, daß keine direkte Schädigung der Chloroplasten vorliegt, sondern die Chlorophyllkörner vom Cytoplasma aus durch Störung der Wechselbeziehungen irgendwie indirekt affiziert werden. Schädigungen der Zellkerne durch Eisenmangel sollte man angesichts der Existenz eisenhaltiger Nukleinsäuren erwarten, sind aber bisher noch nicht beobachtet worden. Die von CURTEL⁴⁾ näher studierte Tatsache, daß chlorotische Pflanzen verminderte Atmungstätigkeit und verminderte Transpiration zeigen, vermag ebenfalls für sich noch nicht das Rätsel der Chlorose näher aufzuhellen.

Außer diesen wichtigen Beziehungen des Eisens zum Stoffwechsel der Laubblätter deutet die Tatsache, daß der Eisengehalt in älteren Blättern einen namhaft größeren Anteil an der Zusammensetzung der Asche zu nehmen pflegt [dies hob bereits BOUSSINGAULT⁵⁾ hervor] darauf hin, daß Eisenverbindungen noch an anderen Stoffwechselprozessen partizipieren. Es ist endlich sehr wahrscheinlich, daß ein gewisses Ausmaß der Eisenzufuhr auch bei Laubblättern eine Wachstumsförderung als

1) BERGSTRAND, Just bot. Jahresber., 1875, p. 879. — 2) SALM HORSTMAR, Ann. chim. phys. (3), Tome XXXV, p. 54 (1852). — 3) L. RADLKOFER, Ber. bot. Ges., Bd. XXII, p. 216 (1904). — 4) G. CURTEL, Compt. rend., Tome CXXX, p. 1074 (1900). — 5) BOUSSINGAULT, Agronomie, Tome V, p. 128.

chemische Reizwirkung entfaltet. Bei Düngungsversuchen mit Eisenvitriol im natürlichen Boden ist nicht zu vergessen, daß die Aufnahmeintensität durch Überführung des leicht löslichen Salzes in schwer lösliches Karbonat, Phosphat, durch die Entstehung basischer Salze, Hydroxyd n schwer zu bestimmender Weise modifiziert und reguliert wird, und die von der gebotenen Konzentration abhängige Reizwirkung nicht zutage treten muß. Trotzdem erhielt GRIFFITHS¹⁾ positive Resultate, eine Wachstumsförderung nach Eisenvitrioldüngung. Die negativen Erfahrungen KELLNERS²⁾ dürften auf die genannten Nebenumstände zurückzuführen sein, und widersprechen daher nicht den von anderer Seite tatsächlich angegebenen Erfolgen.

Meist beträgt der Gehalt der Blätterasche an Eisen nur 1—4 Proz., häufig weit unter 1 Proz., häufig aber auch weit mehr als 4 Proz. Nach WOLFF wurden unter anderen folgende höhere Eisenwerte konstatiert bei

	Proz.		Proz.
<i>Ulmus campestris</i>	6,86 Fe_2O_3	<i>Dianthus caryophyllus</i>	6,42 Fe_2O_3
<i>Rhaphanus sativus</i>	8,72 „	<i>Calluna vulgaris</i>	bis 17,77 „
<i>Vitis vinifera</i> bis	10,20 „	<i>Triticum repens</i>	16,17 „
<i>Larix decidua</i>	6,41 „	<i>Ulex nanus</i>	7,24 „
<i>Linaria vulgaris</i>	7,24 „	<i>Xanthium spinosum</i>	18,92 „

Die Schwankungen sind jedenfalls sehr groß; bei Kartoffel 1,8—4,3 Proz., Futterrunkel 0,5—2,7 Proz., Zuckerrübe: Spuren bis 2,4 Proz., Turnips 0,7—3,3 Proz., Möhre 0,6—4,9 Proz., Cichorie 0,8—3,3 Proz. Fe_2O_3 .

Die Bindungsformen, in welchen das Eisen in den Laubblättern vorliegt, sind völlig unbekannt. Ältere Versuche von BOUSSINGAULT (l.c.) stellten bereits fest, daß nur $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{3}$ des Gesamteisens in den Alkohol-extrakt von Blättern übergeht; doch weiß man nicht, um welche alkohol-löslichen Eisenverbindungen es sich handelt. Noch weiterer Untersuchungen bedarf es auch, wie hoch sich der Eisengehalt etiolierter und albinotischer Blätter stellt im Vergleiche zu normalem grünen Laub. WEBER fand in etiolierten Pisumblättern mehr Eisen als in Lichtblättern dieser Pflanze.

Alte Blätter führen, wie BOUSSINGAULT und andere Untersucher fanden, in der Regel bedeutend mehr Eisen als junge Blätter derselben Pflanze. So enthielten alte Brassicablätter 9,64 Proz. Fe_2O_3 in der Asche, junge nur 2,0 Proz.; *Lactuca sativa*, alte Blätter 6,43 Proz. Fe_2O_3 , junge 2,67 Proz. Hingegen konnten TUCKER und TOLLENS bei Platanusblättern vom 13. Juni bis November keine Eisenzunahme (absolut gemessen) feststellen, und DULK fand den Eisengehalt von Faguslaub (auf 1000 g Frischgewicht bezogen) im November sogar geringer als im Mai; doch zeigt sich in der Berechnung auf Ascheprocente auch hier eine kleine Vermehrung. GRANDEAU und FLICHE konstatierten die Zunahme an Eisengehalt der Blattscheibe bei verschiedenen Holzgewächsen. Auch in den mehrjährigen Coniferennadeln fanden die letztgenannten Autoren eine fortdauernde Steigerung des Eisengehaltes (auf 1000 g Frischgewicht gerechnet) von der Jugend bis zum Lebensende: junge

1) GRIFFITHS, Journ. chem. soc., Vol. XLVII, p. 46 (1885); Vol. XLVIII, p. 114 (1886). — 2) O. KELLNER, Landw. Versuchstat., Bd. XXXII, p. 363 (1886). Über den Gegenstand ferner F. BRACCI, Just bot. Jahresber., 1888, p. 22 und ebendasselbst A. SUCCI.

Nadeln enthielten 0,088⁰/₁₀₀, fünfjährige 0,540⁰/₁₀₀ Fe₂O₃. Doch war der Zuwachs an Eisengehalt nicht so bedeutend, als daß auch die Aschenprozentzahl an Fe₂O₃ hätte eine deutliche Zunahme erkennen lassen. Manganengehalt ist bei Laubblättern ein sehr gewöhnlicher Befund, doch, wie schon SALM-HORSTMAR erkannte, stellt das Mangan einen weder regelmäßig gefundenen noch notwendigen Aschenbestandteil dar. COUNCLER¹⁾ fand in Blättern von *Acer Pseudoplatanus* 0,54 Proz., *Syringa vulgaris* 0,7 Proz., *Fagus silvatica* 9,55 Proz., *Gentiana ciliata* 1,37 Proz., *Adonis aestivalis* 0,45 Proz. Mn₂O₄ in der Asche; viel Mangan fand JONES²⁾ in *Barosma crenatum* (Buccoblätter); RUGE³⁾ konstatierte Mangan in *Ranunculus fluitans*, und ROMBURGH⁴⁾ in den Teeblättern. Kupfergehalt in Spuren ist auch bei Laubblättern von Pflanzen auf kupferhaltigen Boden sichergestellt. Auf künstliche Kupferdarreichung und deren Wirkung als Wachstumsreiz auf Laubblätter wird noch zurückzukommen sein.

Phosphorsäure ist in den Laubblättern in verschiedener Form an den wichtigsten Tätigkeiten des Stoffwechsels unmittelbar beteiligt. Außer dem Anteil an dem Aufbau der Zellkerne, den die Phosphorsäure als „Nukleinphosphorsäure“ nimmt, wie allenthalben, sehen wir im Komplex des Chlorophyllfarbstoffes eine organisch gepaarte Phosphorsäure, Glycerinphosphorsäure, auftreten, die ja auch als Konstituens der Lecithine ubiquitär verbreitet ist. Außer diesen so wichtigen gepaarten Phosphorsäuren kennen wir allerdings keine anderen organischen H₃PO₄-Paarlinge genauer. Nach BELZUNG⁵⁾ soll ein Teil der in kaktiformen Euphorbiaarten bei Alkoholbehandlung in den Geweben reichlich ausfallenden Sphärökrystalle aus mit Apfelsäure gepaartem Phosphat bestehen. Nach den Erfahrungen von SCHIMPER⁶⁾ und von IWANOFF⁷⁾ läßt sich in den Mesophyllzellen Phosphorsäure höchstens in Spuren mit den Reagentien auf das Ion PO₄ nachweisen; wir haben daher anzunehmen, daß hier fast ausschließlich gepaarte Phosphorsäuren zu finden sind: Nukleinphosphorsäuren, Glycerinphosphorsäure in Lecithin und Chlorophyll, aber auch die von POSTERNAK⁸⁾ näher erkannte Anhydrooxy-methylenphosphorsäure C₂H₄P₂O₆ oder Phytin (vgl. p. 742). Magnesiummischung und auch Molybdänsalpetersäure geben hingegen positive Reaktionen in den Zellen der Parenchymscheiden der Hauptnerven, und stufenweise weniger in den Scheiden der sekundären und tertiären Nerven. Große Mengen Phosphate, welche bei Alkoholbehandlung in Form von Sphärökrystallen aus phosphorsaurem Kalk ausfallen, finden sich, wie die Untersuchungen von LEITGEß und von HANSEN gezeigt haben, in den assimilierenden Stengeln von kaktiformen Xerophyten aus den Gattungen *Euphorbia*, *Stapelia* und anderen; RE⁹⁾ fand dieselben ferner in *Agave mexicana*. Auch hier scheint, aber das Assimilationsgewebe selbst Sitz der phosphorsauren Mineralsalze zu sein. Vielleicht bestehen endlich die von RODIER¹⁰⁾ in *Senecio vulgaris* beobachteten

1) COUNCLER, Bot. Centr., Bd. XL, p. 97, 129 (1889). — 2) H. W. JONES, Pharm. Journ. Tr. (3), Vol. IX, p. 673 (1879). — 3) G. RUGE, Apoth.-Ztg., 1891, p. 208. — 4) VAN ROMBURGH u. LOHMANN, Just bot. Jahresber., 1898, Bd. II, p. 47. — 5) E. BELZUNG, Journ. de Bot., 1893, p. 221. Auch VAUDIN, Compt. rend., Tome CXXI, p. 362 (1895). — 6) SCHIMPER, Flora 1890. — 7) L. IWANOFF, Jahrb. wiss. Bot., Bd. XXXVI, p. 361. — 8) POSTERNAK, Compt. rend., Tome CXXXVII, p. 202, 337, 439 (1903); Compt. rend. soc. biol., Tome LV, p. 1120 (1903). — 9) L. RE, Annuar. Real. Istit. botan. Roma, Vol. V, p. 38 (1894). — 10) E. RODIER, Compt. rend., Tome CVIII, p. 906 (1889). Über Phosphatsphärite auch SCHAARSCHMIDT, Just bot. Jahresber., 1882, Bd. I, p. 412.

Sphärite aus Calciumphosphat. Eine Reihe von Beobachtungen betrifft aber auch Ausscheidungen von phosphorsaurem Kalk in lebenden Blattzellen. NOBBE, HAENLEIN und COUNCLER beobachteten dieselbe bei Wasserkulturexemplaren von Robinia und Soja, ZIMMERMANN¹⁾ in den lebenden Epidermiszellen der Stengel und Blätter einer Cyperusart. Der Gehalt an Gesamtphosphorsäure ist in der Asche von Laubblättern in der Regel viel geringer als bei Reservestoffbehältern, und auch in ganz jugendlichen Blättern geht derselbe selten über 15 Proz. der Reinasche hinaus. Das Maximum des Gehaltes an Phosphorsäureionen liegt nach IWANOFF nicht bei allen Blättern in demselben Lebensstadium. Bei *Salix babylonica* wurde es in jungen, sich entfaltenden Blättern gefunden, in anderen Fällen erst im völlig ausgewachsenen Blatte. Einige maximale Werte für den Gehalt an Gesamtphosphorsäure in der Asche ausgewachsener Laubblätter sind nach WOLFF folgende:

	Proz.		Proz.
<i>Gossypium herbaceum</i>	24,27 P_2O_5	<i>Aescul. Hippocastan.</i> 6.V.	24,40 P_2O_5
<i>Fagus silvatica</i> 16.V.	32,43 "	<i>Onobrychis sativa</i>	26,10 "
<i>Thea chinensis</i>	21,69 "	<i>Fraxinus excelsior</i>	22,62 "
<i>Phaseolus vulgaris</i> 4.VI.	25,90 "	<i>Scrophularia aquatica</i>	29,81 "
<i>Syringa vulgaris</i>	26,77 "	<i>Betula alba</i>	22,74 "
<i>Aristolochia Clematidis</i>	25,10 "	<i>Erica carnea</i>	21,44 "

In der Regel dürfte das Maximum für Gesamtphosphorsäure in der Asche von Laubblättern aber zwischen 8 und 15 Proz. liegen. Durch den reichlichen Gehalt der Asche an Kalk oder Kieselsäure sinkt jedoch in manchen Fällen auf der Höhe der Entwicklung der Blätter der relative Gehalt an Phosphorsäure bedeutend herab. So ergab sich für *Beta vulgaris* bis 2,08 Proz., *Cynara Scolymus* bis 0,81 Proz., *Tricuspis seslerioides* 1,58 Proz., *Vitis vinifera* bis 0,66 Proz., *Calluna vulgaris* bis 0,60 Proz., *Calamus rotang* 0,29 Proz. und *Bambusa arundinacea* bis 0,18 Proz. P_2O_5 in der Blattsche. Schwankungen des P_2O_5 -Gehaltes der Asche ergaben sich für Tabakblätter von 1,97—10,6 Proz., Kartoffel 2,6—12,1 Proz., Futterrunkel 2,1—11,0 Proz., Zuckerrübe 1,0—15,5 Proz., Turnips 2,4—14,3 Proz., Möhre 1,0—8,1 Proz., Cichorie 4,7—9,0 Proz.

Durch Darreichung phosphorsäurereichen Düngers kann der P_2O_5 -Gehalt der Asche des Laubes gesteigert werden, doch ist dies keine notwendige Folge der vermehrten Phosphorsäurezufuhr. So führt WOLFF (Bd. I, p. 85) Versuche mit Zuckerrübe an, welche folgende Zahlen für den P_2O_5 -Gehalt der Asche der Blätter ergaben:

	Proz.		Proz.
im rohen Torf kultiviert	7,64	Düng. m. Kali, Ammon, P_2O_5	5,04
Düngung mit Ammon u. P_2O_5	15,49	" " Amm., P_2O_5 , Kali u. NaCl	4,13
" " Kali und P_2O_5	5,87	" " Kali, P_2O_5 , NaCl	2,77

Bei der Kartoffel beobachteten SEISSL und GROSS²⁾ Beeinflussung der Zusammensetzung der Blätterasche durch Darreichung von Phosphatdünger.

Bei *Quercus rubra* fand CHURCH die weißen Partien panachierter Blätter viel ärmer an Gesamtphosphorsäure in Aschenprozenten als die grünen Stellen. IWANOFF beobachtete, daß die weißen Stellen pana-

1) A. ZIMMERMANN, Beitr. z. Morphol. u. Physiol. d. Pflanzenzelle, Bd. III, p. 311 (1893). — 2) J. SEISSL u. E. GROSS, Zeitschr. landw. Versuchswes. Österr., Bd. V, p. 862 (1902).

chierter Blätter in den Mesophyllzellen bedeutend mehr Phosphorsäureionen enthalten, als die grünen. Der Ausfall muß demnach die organischen gepaarten Phosphorsäuren betreffen. Etiolierte Pisumpflanzen fand WEBER viel phosphorsäurereicher in ihrer Asche als normal grüne Blätter: 20,29 Proz. P_2O_5 gegen 12,71 Proz. Dieses Verhältnis ist bisher nicht ohne weiteres verständlich, und es bedarf einer Aufklärung, ob dabei allein der verminderte relative Kalkgehalt beteiligt ist.

Die Gesamtphosphorsäure der Laubblätter erreicht eher oder später im Entwicklungsgange ein Maximum, welches verschiedenen lange Zeit, bisweilen bis gegen das Ende der Vegetationsperiode, bestehen bleibt; dann folgt aber stets (wie beim Kali) eine merkliche Verminderung, welche wahrscheinlich auf ein Rückströmen in die Achsenorgane zu beziehen ist, besonders bei Holzgewächsen. In welcher Form die Phosphorsäure „auswandert“, bleibt noch sicherzustellen. TUCKER und TOLLENS fanden in 500 Platanusblättern am 13. Juni 1,30 g P_2O_5 , welche Menge bis Anfang Oktober unverändert blieb, und sich bis zum Laubfall auf 0,56 g erniedrigte. In den an verschiedenen Holzgewächsen ausgeführten Untersuchungen von GRANDEAU und FLICHE wurde das Maximum der Phosphorsäure, bezogen auf 1000 Teile Frischgewicht der Blätter, meist schon Ende April gefunden, worauf stetig Verminderung eintrat; sehr stark war der Abfall der Phosphorsäure ausgedrückt in Prozenten der Reinasche: Asche von Robiniablättern enthielt am 2. Mai 21,16 Proz., am 3. Juli nur mehr 8,69 Proz., am 7. September 5,31 Proz., am 13. Oktober 1,9 Proz. Phosphorsäure: infolge der starken Vermehrung des Kalkgehaltes der Asche. Bei Fagusblättern fand DULK hingegen an Phosphorsäure ausgedrückt in Promille der Frischsubstanz eher etwas mehr in Herbstblättern als im Mai. Hier war die absolute Verminderung nicht ausgesprochen; prozentische Verminderung der Phosphorsäure in der Asche war aber auch hier vorhanden. Übrigens fanden auch SCHULZ bei Cichorium Intybus und BRETSCHNEIDER-KÜLLENBERG bei Linum ein spät eintretendes Maximum des absoluten Phosphorsäuregehaltes, und nach WUNDER enthielten 2-wöchentliche Turnipsblätter 1,35, 23-wöchentliche Turnipsblätter aber 2,10 Teile P_2O_5 auf 1000 Teile Frischgewicht. In den Herzblättern der Zuckerrübe fanden BRETSCHNEIDER-KÜLLENBERG 1,15 Teile P_2O_5 , in den äußersten Blättern nur 0,47 Teile von 1000 Teilen Frischgewicht. Nach IWANOFF enthalten alte im Abfall begriffene Blätter nur geringe Mengen von Orthophosphaten.

In mehrjährigen Blättern scheint sich nach den Erfahrungen von SCHROEDER, DULK, GRANDEAU und FLICHE wenigstens in den Coniferennadeln während der ganzen Lebensdauer der Gehalt an Phosphorsäure, von kleineren Schwankungen abgesehen, nicht wesentlich zu ändern. In Aschenprozenten nimmt der P_2O_5 -Gehalt kontinuierlich stark ab. Die von VON DER CRONE¹⁾ neuestens ausgesprochene Ansicht, daß ein Überschuß an löslichen Phosphaten in Wasserkulturen Erscheinungen der Chlorose hervorruft, unabhängig von der durch Eisenmangel hervorgerufenen Erscheinung, möchte ich nicht teilen, da sich die interessanten Versuchsergebnisse des Verfassers auf andere Weise deuten lassen. Wenn in der von VON DER CRONE besonders empfohlenen Nährsalzmischung nur die sehr wenig löslichen Salze Tricalciumphosphat und Ferrophosphat als P_2O_5 - und Fe-Quellen zur Verwendung kommen, spielt Ionisierung der Phosphate praktisch keine Rolle und die Pflanzen nehmen fast nur

1) G. VON DER CRONE, Sitz.-Ber. niederrhein. Ges. Bonn., 1902. Bonner Dissert., 1904. Naturwiss. Rundschau 1905. p. 264.

die nicht dissoziierten Phosphate auf. Theoretisch ist allerdings Hydrolyse durch den gelösten Anteil des $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ und Bildung von OH -Ionen aus Wasser zu erwarten, doch sind dies äußerst kleine Werte. Wenn nun VON DER CRONE statt Tricalciumphosphat sekundäres Ca-Phosphat anwendete und hierbei oft Entstehung von Chlorose fand, muß man daran denken, daß hier ein besser lösliches und stärker dissoziiertes Salz mit den Ionen Ca und HPO_4 gegeben war und die Gefahr nahe lag, daß durch Mehrverbrauch der HPO_4 -Ionen freies Alkali und Bildung von unlöslichem Eisenhydroxyd eintrat, wodurch Eisenmangel und Chlorose erklärlich ist. Noch größer ist diese Gefahr bei Verwendung bei Dialkali-phosphaten und selbst, wie VON DER CRONES Versuche zeigten, bei Anwendung einer Mischung gleicher Teile KH_2PO_4 und K_2HPO_4 . Hierzu sind auch die kritischen Bemerkungen von BENECKE¹⁾ zu vergleichen.

Der Schwefel, welcher bei den Aschenanalysen der Blätter als Gesamtschwefel in Form von Schwefelsäure in Rechnung gestellt wird, ist nur zum geringen Teile als Schwefelsäure präformiert, es dürfte vielmehr der Hauptanteil des vorhandenen Schwefels als Eiweißschwefel zugegen sein. Doch ist es noch gänzlich unbekannt, wie sich der Gesamtschwefel auf die verschiedenen Bindungsformen: Eiweißschwefel, Senföle, Sulfide, gepaarte und einfache Schwefelsäure verteilt. In der Reinasche wurden meist 3—6 Proz. SO_3 gefunden. Doch steigt der Gehalt bedeutend höher, zumal wenn die Pflanzen, wie z. B. die Cruciferen, reich sind an schwefelhaltigen Senfölglykosiden. Einige höhere Werte für Schwefelgehalt der Blätterasche sind folgende:

<i>Urtica dioica</i>	10,58 Proz. SO_3	<i>Capsella bursa</i>	
<i>Bambusa arundi-</i>		<i>pastoris</i>	9,78 Proz. SO_3
nacea	10,71	„	„
„	„	<i>Reseda canescens</i>	18,04
<i>Poa annua</i>	10,53	„	„
„	„	<i>Luteola</i>	12,73
<i>Cynodon Dactylon</i>	11,31	„	„
„	„	<i>Rubus arcticus</i>	
<i>Ranunculus</i>		(Alaunboden)	14,21
lanuginos.	14,0	„	„
„	„	<i>Acer campestre</i>	9,67
<i>Salix alba</i>	15,16	„	„
„	„	<i>Thea chinensis</i>	bis 10,38
<i>Brassica oleracea</i>	bis 19,51	„	„
„	„	<i>Theobroma Cacao</i>	10,89
„	„	„	„
„	„	<i>Anethum graveolens</i>	13,14
<i>Sinapis arvensis</i>	14,07	„	„
„	„	<i>Nicotiana Tabac.</i>	bis 10,70
<i>Armoracia rusticana</i>	17,12	„	„
„	„	<i>Galeobdolon luteum</i>	15,50
„	„	„	„
„	„	<i>Serratula tinctoria</i>	14,50
„	„	„	„

Die Minimalwerte, die sich in den einzelnen Fällen ergeben haben, reichen bis 0,5 Proz. SO_3 in der Reinasche herab. Die gefundenen Schwankungen im Schwefelgehalte sind meist ziemlich bedeutend.

TUCKER und TOLLENS fanden den absoluten Gehalt an Schwefel bei Platanenblättern bis zum Herbst ansteigend und sahen kaum eine Verminderung vor dem Laubfalle ausgesprochen. Damit stimmen auch die meisten Analysen von GRANDEAU und FLICHE überein, welche bei Robinia, Betula, Castanea während des Vegetationsganges der Blätter keine Veränderungen im Schwefelgehalte sahen, nur bei *Prunus avium* nahm die Schwefelmenge vom Frühjahr bis zum Herbst stark ab. DULK sah auch bei Buchenblättern nur geringe Änderungen im Schwefelgehalt. Ähnliche Ergebnisse hatten aber auch die Untersuchungen verschiedener Autoren an krautigen Pflanzen. So unterscheiden sich nach MÜLLER-

1) BENECKE, Bot. Ztg., 1904, Abt. II, p. 123.

MITTENZWEI, BRETSCHNEIDER-KÜLLENBERG die ältesten Blätter von Beta kaum im absoluten S-Gehalte von den jüngsten. WUNDER fand bei Turnips den Schwefelgehalt von der 2. bis 14. Woche ansteigend, dann wieder fallend. Für Senf sind die Analysen von BERTHELOT und ANDRÉ¹⁾ zu vergleichen. In Prozenten der Asche gerechnet ist oft ein starkes Absinken des relativen Schwefelgehaltes gefunden.

In den mehrjährigen Coniferennadeln wurde keine Abnahme des absoluten und relativen Schwefelgehaltes während des ganzen Lebensganges konstatiert. Bei Pinus austriaca beobachteten vielmehr GRANDEAU und FLICHE ein Anwachsen des Schwefelgehaltes (auf 1000 Teile Frischgewicht berechnet) mit zunehmendem Alter. Worauf diese Erscheinung zu beziehen ist, ist noch ungewiß.

Der Gehalt der Blätterasche an Kieselsäure ist äußerst verschieden; in manchen Fällen erreicht derselbe den Betrag von 80 Proz., in anderen Fällen sind nicht mehr als Spuren von Kieselsäure nachweisbar. Gänzlich fehlen dürfte die Kieselsäure aber wohl niemals, wie auch in anderen pflanzlichen und tierischen Organen. Zweifellos stellt die Kieselsäure der Blätter in erster Reihe eine beim Aufbau der Zellmembranen verwendete Substanz, eine „Stützsubstanz“, dar. Vielleicht ist ursprünglich nicht Kieselsäure selbst, sondern eine noch nicht bekannte organische Siliciumverbindung vorhanden. Schon DAVY²⁾ hob hervor, daß speziell die Zellwände der Epidermis reich an Kieselsäure sind. Besonders sind es hier wiederum die Blattränder, aber auch Haare, Cystolithen etc., welche reichlich Kieselsäure führen; auch an die Stegmata in der Umgebung monokotylar Bastfasern ist zu erinnern. Kalk und Kieselsäure zeigen als Stützsubstanzen öfters gegenseitige Vertretung, indem auffällig kleine Werte von Ca oder SiO₂ häufig mit großen Werten des anderen Stoffes gleichzeitig nebeneinander gefunden werden. Als Beispiele mögen dienen:

Viel Kalk, wenig SiO ₂			Viel SiO ₂ , wenig Kalk.		
	Ca	SiO ₂		Ca	SiO ₂
Castanea vesca	74,55 %	1,46 %	Castanea vesca	44,01 %	36,67 %
Fraxinus excelsior	39,45 %	2,63 %	Leptochloa mucronata	5,94 %	55,92 %
Vitis vinifera	45,69 %	1,61 %	Vitis vinifera	41,61 %	39,44 %
Thea chinensis	29,68 %	2,11 %	Andropogon scoparius	2,12 %	61,62 %
Leontopodium alpin.	29,80 %	1,23 %	Sorghum avenaceum	2,92 %	61,56 %
Erica carnea	32,07 %	12,38 %	Erica tetralix	16,27 %	48,35 %
Betula alba	39,12 %	2,26 %	Calluna vulgaris	12,02 %	48,08 %
Sedum album	65,21 %	5,81 %	Phragmites commun.	5,03 %	66,20 %
Pinus silvestris	41,37 %	13,11 %	Picea excelsa	15,15 %	70,07 %
Abies pectinata	66,54 %	8,15 %	Larix decidua	4,26 %	84,34 %
Prosopis Algarobilla	60,17 %	5,94 %	Calamus Rotang	16,97 %	67,96 %
Juglans boliviana	47,17 %	8,50 %	Zea Mays	13,78 %	63,76 %
Helianthus annuus	12,56 %	0,88 %	Scleranthus annuus	8,00 %	23,90 %

Die Fälle von Castanea und Vitis zeigen, wie stark sich die Relation Ca:Si mit den Vegetationsbedingungen ändern kann. Die aufgezählten Ericaceen zeigen, daß nahe verwandte Arten und Gattungen verschiedenen Kalk- und Kieselsäurereichtum ihrer Blätter aufweisen. Noch prägnanter tritt dies in den Nadeln unserer einheimischen Coniferen hervor, unter welchen Fichte und Lärche zu den stets kieselsäurereichen, und die Edeltanne stets zu den kalkreichen Gewächsen zählt³⁾.

1) BERTHELOT u. ANDRÉ, Compt. rend., Tome CXII, p. 122 (1891). — 2) H. DAVY, Ann. de chim., Tome XXXI, p. 279 (1799). — 3) Vgl. hierzu G. COUNCLER, Just bot. Jahresber., 1886, Bd. I, p. 161.

Manche Familien, wie Crassulaceen, Leguminosen, Cruciferen, pflegen vorwiegend Kalk zu führen, während die Blätter der Gramineen, Cyperaceen, Palmen, bekanntlich reich an Kieselsäure sind. Über die Kieselkörper und Zellwandverkieselungen der Blätter der Chrysobalaneen sind besonders die Angaben von KÜSTER¹⁾ zu vergleichen. In allen Fällen sind in erster Reihe die Epidermiszellen bei der Verkieselung der Zellwände stark beteiligt. Die Schwankungen des Kieselsäuregehaltes sind unter natürlichen Wachstumsverhältnissen meist bedeutend, und durch künstliche Kulturbedingungen kann man selbst bei ausgeprägt SiO_2 -reichen Gewächsen, wie Zea Mays, den Kieselsäuregehalt sehr stark herabdrücken.

Dem Charakter als Zellwandbaustoff entsprechend, nimmt die Kieselsäure während der Entwicklung und mit dem Altern der Blätter meist dauernd zu, und selbst bei Blättern, welche ausnehmliche Mengen Kalk führen, wie Rotbuche und Kiefer, sehen wir die ursprünglich vorhanden gewesene SiO_2 -Quantität zum Schlusse des Lebenslaufes auf das Mehrfache angewachsen. Natürlich ist damit nicht ausgeschlossen, daß es eine starke Kalkaufnahme mit sich bringt, daß der prozentische Gehalt der Asche an Kieselsäure sich im Laufe des Lebensganges vermindert. Die Festigung der Pflanze hängt nicht von dem Gehalte der Zellmembranen an Kieselsäure ab, wie früher oft angenommen wurde, da man auch das Lagern des Getreides einem zu geringen Kieselsäurevorrat zuschrieb. Mais läßt sich z. B. ohne Schädigungen bis zu einem geringen Bruchteil des normalen SiO_2 -Gehaltes an Kieselsäure verarmen. Und wir wissen übrigens auch, daß reine Cellulosemembranen zu den festesten Pflanzenorganen zählen.

Eine Beziehung zwischen der herbstlichen Ausbildung von Anthokyan bei Bäumen und dem Kieselsäuregehalt meinte KEEGAN²⁾ annehmen zu können, indem er fand, daß die Blätter von Bäumen mit stark roter Herbstfärbung ärmer an Kieselsäure zu sein pflegen, als Blätter, welche sich nur gelb färben. So wurde gefunden:

Mit roten Herbstblättern		Mit gelben Herbstblättern	
Acer norvegicum	8,7 Proz. SiO_2	Carpinus betulus	42,2 Proz. SiO_2
Quercus coccinea	3,0 „ „	Acer pseudoplatan.	20,7 „ „
		Quercus pedunculata	13,0 „ „

Die Meinung von GRIMALDI³⁾, daß die SiO_2 in den grünen Blättern nach Analogie der CO_2 reduziert werden könne, ist wohl gänzlich unbewiesen und unwahrscheinlich.

Der Chlorgehalt der Blätter schwankt innerhalb weiter Grenzen von maximalen Werten bis zu 25 Proz. der Reinasche, herab bis zu unbestimmbaren Spuren. Auch bei derselben Pflanze ist die Variabilität des Chlorgehaltes in der Blätterasche beträchtlich. Auf die mit reichlichem Chlorgehalte verbundenen Verhältnisse wird noch bei der Schilderung der Halophyten und ihrer biochemischen Eigentümlichkeiten näher einzugehen sein. Bemerkt sei nur, daß mit hohem Chlorgehalte nicht notwendig ein hoher Gehalt der Blätterasche an Natron einhergehen muß. In der Asche albinotischer Eichenblätter fand CHURCH mehr Chlor als in den grünen Vergleichsblättern. Hier und da ist auch Jod und Brom in den Blättern von Landphanerogamen nachgewiesen worden.

1) E. KÜSTER, Bot. Centr., Bd. LXIX, p. 46 (1897). Für Cyperaceen: S. KAPPAHN, Beih., Bot. Centr., Bd. XVIII (1), p. 237 (1905). — 2) P. KEEGAN, Nature 1903, p. 30. — 3) Vgl. DENARO, Gazz. chim. ital., Vol. XVI, p. 323 (1886).

§ 3.

Resorption von Mineralstoffen durch Laubblätter.

Mit dem leicht zu führenden Nachweise, daß welk gewordene Blätter nach Eintauchen in Wasser wieder straff werden, indem sie Wasser aufnehmen, ist auch die Möglichkeit eröffnet, daß Aschenstoffe aus dem die Blattfläche berührenden Wasser resorbiert werden und in das Innere des Blattes gelangen. Dabei spielen die Spaltöffnungen, welche sich an den turgeszent gewordenen Blättern weit öffnen, als Eintrittspforten der wässerigen Lösung eine bedeutsame Rolle. Jedoch kann, wie BOUSSINGAULT¹⁾ gezeigt hat, eine langsame Aufnahme von gelösten Salzen auch durch die geschlossene Cuticula hindurch auf osmotischem Wege stattfinden. Auf die Aufnahme von Wasser durch die Blattoberfläche kann hier nicht näher eingegangen werden; man findet die Literatur hierüber in einer Zusammenstellung von BURGERSTEIN²⁾ (1891). Erwähnt sei, daß namentlich die über den Blattrippen befindliche Cuticula stärker permeabel zu sein scheint. In historischer Hinsicht sind die Studien von MARIOTTE (1717) und HALES³⁾ von Bedeutung. Deshalb kann selbst bei Phanerogamen das Regenwasser oder Überflutung durch terrestrische Gewässer zur Versorgung der Blätter mit Wasser und Aschenstoffen direkt beitragen, und wenn diese Umspülung regelmäßig und längere Zeit hindurch erfolgt, kann sie auch von ökologischer Bedeutung sein. Für die Moose ist aber die Wasser- und Mineralstoffaufnahme durch die Blattfläche von größter Bedeutung. Natürlich ist die Annahme von REINSCH⁴⁾, wonach die höheren Pflanzen regelmäßig und allgemein den größeren Teil ihres Kali und ihrer Phosphorsäure aus der Luft auf dem Wege der atmosphärischen Niederschläge erhalten sollen, eine ganz unzutreffende Einschätzung der wahren Bedeutung der Aschenstoffresorption durch die Blätter.

Bei einer Anzahl tropische Regenwälder bewohnender Epiphyten finden sich in den trichterförmig ausgehöhlten Blattbasen (Nischenblättern) und nestartig zusammengestellten Blattrosetten Vorrichtungen, welche unzweifelhaft zum Sammeln von Humus und Auffangen von Regenwasser dienen [SCHIMPER, GOEBEL, HABERLANDT, WENT⁵⁾]. Indem die in diesen Auffangapparaten gesammelten pflanzlichen Reste in Zersetzung übergehen, kann das Wasser Aschenstoffe hieraus auslaugen, welche seitens der Blätter direkt zur Resorption kommen. So ist es bei *Asplenium Nidusavis* und anderen Farnen, Orchideen und vielen Bromeliaceen. Bei anderen Bromeliaceen, z. B. bei der schmalblättrigen *Tillandsia usneoides*, welche sich selbst auf Telegraphendrähten ansiedelt, dienen die durch die schuppenförmig anliegenden Haare ge-

1) BOUSSINGAULT, *Agronomie*, Tome VI, p. 364 (1878). — 2) BURGERSTEIN, Programmaufsatz 1891; ferner WIESNER, *Sitz.-Ber. Wien. Akad.*, Bd. LXXXVI, p. 241 (1882); KNY, *Ber. bot. Ges.*, 1886, p. XXXVI; WILLE, *Cohns Beitr. z. Biol.*, Bd. IV, p. 310 (1887); CHMIELEWSKY, *Bot. Centr.*, Bd. XXXVIII, p. 790 (1889); GANONG, *ibid.*, Bd. LIX, p. 180 (1894); HABERLANDT, *Wien. Akad.*, Bd. CIII (I), p. 502 (1894); Bd. CIV (I), p. 96, 110 (1895); PFEFFER, *Pflanzenphysiologie*, II. Aufl., Bd. I, p. 140 (1897). — 3) MARIOTTE, *Oeuvres*, p. 133 (1717); HALES, *Statik der Gewächse*, p. 78. — 4) REINSCH, *Chem. Centr.*, 1871, p. 520. — 5) SCHIMPER, *Bot. Centr.*, Bd. XVII, p. 192 (1884); *Bot. Mitteil. a. d. Tropen*, Heft 2 (1888); GOEBEL, *Pflanzenbiolog. Schilder.*, Bd. I, p. 214 (1889); HABERLANDT, *Bot. Tropenreise* (1893), p. 172; WENT, *Ann. jard. Buitenzorg*, Tome XII, p. 1 (1894); SCHIMPER, *Pflanzengeographie*, p. 348 (1898).

schaffen Kapillarräume zur Speicherung von Regenwasser. SCHIMPER zeigte experimentell, daß bei den erwähnten Farnen die Wasserversorgung von den trichterigen Blattbasen aus völlig ausreicht zum Gedeihen der Pflanzen. Bei den Blättern der *Dipsacus*-arten, ferner bei den bauchigen Blattscheiden der Umbelliferen, kann das Auffangen von Regenwasser ebenfalls als ökologisches Moment in Betracht kommen.

Endlich sei daran erinnert, daß die fleischverdauenden Pflanzen durch ihre als Fangapparate dienenden Blätter mit der Stickstoffnahrung aus den Tierleichen auch reichlich Aschenstoffe gewinnen müssen. Doch zeigt die Vergleichung des Wurzelsystems von *Drosera*, *Pinguicula* u. a. nichtepiphytischen Pflanzen, die Insektenfang betreiben, mit dem Wurzelsystem anderer gleiche Standorte bewohnender Gewächse, daß ein Unterschied in der Ausbildung dieser Organe nicht besteht, und deswegen kann ein Zurücktreten des normalen Aschenstoffbezuges durch die Wurzeln bei den Insektivoren kaum angenommen werden. Mit der Resorption von Wasser und Aschenstoffen stehen auch die nicht dem Tierfange dienenden Kannenblätter von *Dischidia Rafflesiana* in Beziehung; es werden hier Wurzeln entwickelt, welche das in den Kannen angesammelte Wasser resorbieren [TREUB¹⁾].

Nach GOEBEL und HABERLANDT²⁾ sind sodann auch die ausgehöhlten Schuppenblätter des Rhizoms der *Lathraea*-arten als wasserspeichernde und wasserresorbierende Organe aufzufassen.

§ 4.

Sekretion von Aschenstoffen durch Laubblätter.

Sehr auffallend ist die Absonderung von Aschenstoffen am Rande der Blätter vieler *Saxifraga*-arten (*Aizoon* und verwandte, *caesia*, *squarrosa*, *Burseriana*, *oppositifolia* u. a.), welche schon UNGER³⁾ eingehend beschrieb. Es handelt sich hier um Ablagerung schuppenförmiger Blättchen von kohlsaurem Kalk, welche sich über den vertieften Rändern der Blätter bilden. BRACONNOT⁴⁾ beschrieb die ähnlichen Bildungen an *Plumbagaceen*-blättern ebenfalls als Exkretion von kohlsaurem Kalk, und in der Folge ist die anatomische Beschaffenheit der bei den *Plumbagaceen* über die ganzen Blattflächen verbreiteten eingesenkten „Kalkdrüsen“ von BARY, VOLKENS, WORONIN, VUILLEMIN⁵⁾ genauer studiert worden. Derartig gebaute Drüsen finden sich aber noch bei vielen anderen Xerophyten: *Tamarix*, *Reaumuria*, *Cressa cretica*, *Frankenia*-arten in ganz ähnlicher Ausbildung. Für *Saxifraga crustata* hat GARDINER⁶⁾ den Sekretionsvorgang genauer beobachtet. Er wies nach, daß es sich um „Wasserdrüsen“ handelt, ausgestattet mit Epithem und Wasserspalten, welche den Boden des Grübchens einnehmen. Die Sekretion von Wasser findet hauptsächlich nachts bei schwächerer Transpiration statt, und die Kalkkarbonatablagerungen sind der Ver-

1) TREUB, Ann. jard. bot. Buitenzorg, Tome II, p. 32 (1882); PERCY GROOM, Annals of Bot., Vol. VII, p. 223 (1893). — 2) GOEBEL, Flora 1897, p. 444; HABERLANDT, Jahrb. wiss. Bot., Bd. XXX, p. 511 (1897). — 3) UNGER, Einfluß d. Bodens auf d. Verteil. d. Gewächse (1836), p. 178. — 4) H. BRACONNOT, Ann. chim. phys. (2), Tome LXIII, p. 373 (1836). Alt. Lit.: TREVIRANUS, Physiologie, Bd. I, p. 101 (1838). — 5) BARY, Vergleich. Anatomie, p. 113; VOLKENS, Ber. bot. Ges., Bd. II, p. 334 (1884); WORONIN, Bot. Ztg., 1885, p. 177; P. VUILLEMIN, Ann. scienc. nat. (7), Tome V, p. 152 (1887). — 6) W. GARDINER, Quart. Journ. of Mic. Scienc., Tome XXI, p. 407 (1881).

dunstungsrückstand des ausgeschiedenen Wassers, welcher sich in den Grübchen ansammelt und die Drüsen allmählich funktionslos macht. VOLKENS¹⁾ zeigte, daß die Drüsen der Blätter von *Reaumuria* und *Frankenia* ein hygroscopisches Salzgemisch, worunter $MgCl_2$ und $NaCl$ die Hauptbestandteile zu sein scheinen, produzieren. In ökologischer Hinsicht vermutet VOLKENS, daß die Salzdrüsen instande seien, den während der Nacht feucht gewordenen Salzausscheidungen das Wasser zu entziehen und für das Blattgewebe zu verwerten. Ob diese Deutung die passendste ist, dürfte aber zumindest zweifelhaft sein. Salzausscheidungen sind übrigens wahrscheinlich bei der Mehrzahl der Strandpflanzen vorhanden. Vollkommen sicherzustellen sind sie bei *Aegiceras corniculatum* [SCHMIDT²⁾], und nach ARESCHOUG³⁾ dürften sie möglicherweise noch bei anderen Angehörigen der Mangroveformation vorkommen. MINDEN⁴⁾ machte auf einschlägige Vorkommnisse bei *Glaux maritima* und *Nicotiana*arten aufmerksam. In der Natur können derartige Ausscheidungen wegen des Abspülens durch Regen, Tau leicht der Beobachtung entgehen. Bei den genannten salzreiche Substrate bewohnenden Pflanzen finden sich die Salzkrusten über den Wasserdrüsen wohl regelnäßig; daß aber eine große Zahl anderer Pflanzen unter bestimmten Bedingungen Salze durch die Blätter abscheiden, scheint aus den Beobachtungen von ANDRÉE⁵⁾ hervorzugehen, eine Angelegenheit, welche noch weiterer Verfolgung wert ist. Die Kenntnis von den Ausscheidungsorganen ist sehr erheblich durch HABERLANDTS Forschungen⁶⁾ gefördert worden. Ob alle Hydathoden, wie seit HABERLANDTS Arbeiten die Wasserdrüsen der Blätter genannt zu werden pflegen, gleichmäßige physiologische Befähigungen zur Ausscheidung von Salzen besitzen, ist nicht genauer bekannt, und es wäre erst sicherzustellen, ob wir es einfach mit Verdunstungsrückständen in den entstehenden Krusten zu tun haben, oder ob die Drüsen eine bestimmte auswählende Tätigkeit in Ausscheidung und Rückhaltung der verschiedenen Mineralstoffe entfalten. Dasjenige, was über den Sekretionsmechanismus der Hydathoden bekannt ist, findet sich kritisch in PFEFFERS Pflanzenphysiologie (I, 259, 2. Aufl.) dargestellt. Der Salzreichtum der ausgeschiedenen Flüssigkeit scheint in den meisten Fällen nur sehr gering zu sein, doch steht zu erwarten, daß die oben erwähnten Wüstenpflanzen und Halophyten höher konzentrierte Hydathodensekrete produzieren. Zu den Erscheinungen der Aschenstoffsekretion zählt aber auch das Vorkommen von Mineralstoffen im Kannensekrete von Insektivoren: *Nepenthes*, *Cephalotus*, *Sarracenia*. Nach VOELCKER⁷⁾ liefert das *Nepenthes*kannensekret 0,85–0,92 Proz. festen Rückstand, welcher sich auf organische und unverbrennliche Stoffe verteilt.

Aschenstoffsekretion fehlt auch im Tierreiche nicht, wovon die Kalkdrüsen der Regenwürmer ein bemerkenswertes Beispiel liefern.

1) VOLKENS, *Flora d. ägypt.-arab. Wüste* (1886); *Ber. bot. Ges.*, Bd. V, p. 434 (1887); MARLOTH, *ibid.*, p. 319. — 2) JOHS. SCHMIDT, *zit. Flora* 1904, p. 157; *Flora*, Bd. XCIII, p. 260 (1904). — 3) ARESCHOUG, *Blattbau der Mangrovepflanzen*, Stuttgart 1902; *Bibl. bot.*, No. 52; *Flora* 1904, p. 155. — 4) M. v. MINDEN, *Beiträge z. anat. u. physiol. Kenntn. Wasser sezernierender Organe*, Stuttgart 1899; *Bibl. bot.*, No. 46, p. 56. — 5) A. ANDRÉE, *Ber. bot. Ges.*, Bd. III, p. 313 (1885). Auch BUCHENAU, *ibid.*, Bd. I, p. 108 (1883). — 6) HABERLANDT, *Physiol. Pflanzenanatomie*, 3. Aufl., p. 430 ff. (1904). — 7) A. VOELCKER, *Journ. prakt. Chem.*, Bd. XLVIII, p. 245 (1849).

§ 5.

Zum Mineralstoffwechsel der Halophyten.

Der Einfluß des chlornatriumreichen Substrates in der Nähe des Seestrandes, wie an kochsalzreichen Lokalitäten des Binnenlandes, auf die Zusammensetzung der Asche zeigt sich nicht nur bei den Angehörigen der Strandflora, welche auf kochsalzarmem Boden sonst nicht gefunden werden, sondern auch bei Binnenlandpflanzen, welche der biologischen Gruppe der Salzpflanzen oder Halophyten nicht angehören. So zeigten *Beta vulgaris* und *Solanum tuberosum*, in unmittelbarer Nachbarschaft des Seestrandes erwachsen, vollständige Analogie in ihren Aschenstoffverhältnissen mit echten Halophyten:

	Rein- asche	Kali	Natron	Kalk	Mag- nesia in Prozenten	Eisen	Phos- phors.	Schwefel- säure	Chlor
<i>Beta vulgaris</i> {nahe dem									
Wurzel { Strand	6,72	11,21	56,4	3,35	2,69	0,65	5,00	6,04	15,29
" { 50km vom									
" { Strand	5,39	18,40	43,97	7,53	3,23	1,30	7,57	3,06	12,30
<i>Beta vulgaris</i> {nahe dem									
Blätter { Strand	12,81	7,10	41,89	12,27	1,59	0,71	4,78	5,81	21,39
" { 20km vom									
" { Strand	11,64	6,70	39,95	21,70	0,81	0,55	3,71	7,01	16,61
<i>Solanum</i> {am Strand	3,57	46,67	17,46	0,42	10,55	.	8,23	3,27	12,62
<i>tuberosum</i> {etwas ent-									
Knolle {fernt hierv.	3,37	56,53	6,46	1,35	10,51	.	12,11	6,32	7,96
<i>Crambe maritima</i> , Blätt.									
(typ. Halophyte)	13,58	2,59	33,84	27,56	.	0,84	8,0	19,78	15,46
<i>Aster Tripolium</i> , Blätter	14,42	16,51	35,96	5,22	2,27	0,62	2,67	2,79	43,00
" Stengel	8,28	11,81	37,92	4,60	2,29	1,16	1,64	1,86	49,90
<i>Artemisia maritima</i>	17,91	17,37	31,22	9,0	2,43	1,53	5,52	4,86	26,68

(Daten aus WOLFFS Zusammenstellungen.)

Die Anreicherung an Natron und Chlor zeigt sich übrigens selbst im Samennährgewebe, und für *Plantago media* wurde 22,96 Proz. Natron und 20,77 Proz. Chlor in der Asche, bei Strandexemplaren im Samen, gefunden.

Wahrscheinlich ist die Eigenart der Halophyten nur in der formativen Beeinflussung der Struktur der Vegetationsorgane durch den hohen Chlornatriumgehalt des Substrates zu suchen. Seit SCHIMPER¹⁾ grundlegenden Untersuchungen bezeichnet man die eigentümliche Organisation halophytischer Gewächse in treffender Weise als xerophytische Struktur, weil in ihr Einrichtungen zur Verminderung der Transpirationstätigkeit das maßgebende Moment sind. Diese Einrichtungen dienen hier der herrschenden Meinung zufolge dazu, um ein Überschwemmen des Organismus mit Salzen, vor allem Chloriden, möglichst zu vermeiden. Wir wissen aus verschiedenen Erfahrungen, die an Halophyten in kochsalzarmem Boden gewonnen sind²⁾, daß die Sukkulenz der Blätter und die sonstigen Xerophytencharaktere viel weniger ausgeprägt erscheinen, sobald der NaCl-Reichtum des Bodens gering ist. Das Gedeihen der Pflanzen ist aber im übrigen ein normales.

1) A. F. W. SCHIMPER, Indomalayische Strandflora, 1891; Pflanzengeographie auf physiol. Grundlage, 1898. Ferner: STAHL, Bot. Ztg., 1894; WARMING, Lehrb. d. ökolog. Pflanzengeogr., 1896; O. ROSENBERG, Transpir. der Halophyten. Kgl. Vetensk. Ak. Förh. Stockholm, 1897 (Sep.). — 2) Z. B. BATALIN, Bot. Centr., Bd. XXVII, p. 92 (1885); LESAGE, Rev. gén. Bot., Tome II (1890).

In § 4 wurde bereits erwähnt, daß die Halophyten in ihren Hydathoden Organe besitzen, mittelst welcher bis zu gewissem Grade eine Entfernung von Salzen aus dem Organismus bewerkstelligt werden kann. Daß die Chloride im Stoffwechsel der Halophyten „zersetzt“ werden und Chlor (durch die Wurzeln?) zur Abgabe kommt, während die Basen an organische Säuren gebunden werden, ist eine von DIELS¹⁾ in neuester Zeit aufgestellte, in jeder Hinsicht kaum glücklich zu nennende Hypothese, welcher übrigens nach BENECKES²⁾ Nachprüfungen eine tatsächliche Basis vollständig abgeht.

§ 6.

Mineralstoffwechsel von Wasserpflanzen.

Untersuchungen über die in Wasserpflanzen vorkommenden Mineralstoffe wurden seit SCHULZ-FLEETH³⁾ und anderen älteren Autoren öfters vorgenommen. Unser Interesse beanspruchen hier besonders die frei flottierend lebenden Formen. Soweit ersichtlich, weichen die Verhältnisse der frei schwimmenden submersen und mit Luftblättern versehenen Formen der phanerogamen Wasserpflanzen in bezug auf die Aschenstoffe nicht von denjenigen Verhältnissen ab, die wir bei festbewurzelten Formen finden. Analysenbeispiele:

	Rein- asche	Kali	Natron	Kalk	Mag- nesia in Prozent	Eisen	Phos- phors.	Schwefel- säure	Kiesel- säure	Chlor
1. <i>Lemna trisulca</i>	12,77	18,29	4,06	21,86	6,60	9,57	11,35	7,91	16,05	5,55
2. <i>Stratiotes aloides</i>	11,97	45,09	3,88	15,70	20,99	0,56	4,20	5,09	2,65	2,41
3. <i>Elodea canadensis</i>	19,22	18,83	6,58	21,17	4,65	12,75	8,86	2,39	20,62	5,54
4. <i>Trapa natans</i>	25,55	6,89	1,41	14,91	7,56	29,62	.	2,73	28,66	0,63
5. <i>Posidonia caulini</i>	10,90	5,70	2,50	38,60	17,8	0,3	0,6	9,0	3,7	—

Analyse 1 stammt von LIEBIG⁴⁾, No. 2 von SCHULZ-FLEETH³⁾, No. 3 von HOFFMEISTER⁵⁾, No. 4 von GORUP PESANEZ⁶⁾, No. 5 von CHANCEL⁷⁾. Oft kehrt ein auffallend hoher Eisengehalt der Asche von Wassergewächsen wieder; in den Fruchtschalen von *Trapa* kann derselbe sogar gegen 70 Proz. der Reinasche betragen (GORUP PESANEZ). Doch ist noch durch weitere Untersuchungen festzustellen, wie häufig und wie regelmäßig ein hoher Eisengehalt bei Wasserpflanzen beobachtet werden kann. Da die resorbierende Berührungsfläche mit dem umgebenden Medium relativ bedeutend ist, und die terrestrischen süßen Gewässer oft nicht wenig Eisengehalt aufweisen, ist jedenfalls die Gelegenheit zur reichlicheren Aufnahme und Speicherung von Eisen nicht selten geboten. Die Resorption von Aschenstoffen ist bei Lemnaarten, *Trapa bogotensis* und anderen Fällen öfters experimentell untersucht worden, ohne daß Angaben vorliegen würden, welche auf besondere Verhältnisse bei den mit Wasserwurzeln versehenen Pflanzen schließen lassen. Die meisten Süßwasserpflanzen scheinen gegen steigenden Salzgehalt des Mediums ziemlich empfindlich zu sein, doch ist dies wohl nicht ohne Ausnahme, da BENECKE⁸⁾ fand, daß *Elodea* auch in stark salzhaltigem Wasser gutes Gedeihen zeigte. Schwach saure Reaktion des Mediums pflügt die

1) L. DIELS, Jahrb. wiss. Bot., Bd. XXXII, p. 309 (1898). — 2) W. BENECKE, ibid., Bd. XXXVI, p. 179 (1901). — 3) C. SCHULTZ-FLEETH, Pogg. Ann., Bd. LXXXIV, p. 80 (1851). — 4) J. LIEBIG, Lieb. Ann., Bd. CVI (1858). — 5) W. HOFFMEISTER, Centr. Agrik.-Chem., 1879, p. 915. — 6) GORUP PESANEZ (1861), zit. bei WOLFF, Bd. I, p. 133. — 7) F. CHANCEL, Bull. soc. chim. (3), Tome XXI, p. 740 (1899). — 8) W. BENECKE, Bot. Ztg., 1893, Abt. I, p. 83.

phanerogamen Wasserpflanzen (wie die Algen) leicht zu schädigen. Leicht alkalische Reaktion übt nach den Erfahrungen BENECKES nicht den mindesten schädlichen Einfluß aus.

Viele submerse Phanerogamen (Elodea, Potamogeton, Ceratophyllum u. a.), sowie viele Algen (Characeen, Cladophora, Oedogonium u. a.) zeigen, unter natürlichen Verhältnissen gedeihend, häufig eine starke Inkrustation mit Kalk, die man nicht auf eine äußere im Wasser unabhängig von der Pflanze stattfindende Zersetzung der im Wasser gelösten sauren Carbonate zurückführen kann. Denn es bilden die abgetöteten Pflanzen diese Kalkkrusten nicht mehr aus. Auch die kalkhaltige, berieselte Felsen bewohnenden und inkrustierten Moose (Eucladium verticillatum, Trichostomum tophaceum, Pellia calycina u. a.) bilden nach UNGERS¹⁾ Feststellungen die Inkrustationen an toten Rasen nur viel schwächer aus, als an lebenden. Eine passive Inkrustation kommt daher nur viel weniger in Betracht als eine aktive Tätigkeit der lebenden Pflanzen. PRINGSHEIM²⁾ hat gezeigt, daß die Entstehung von Ablagerungen von kristallinischem Calciumcarbonat an verschiedenen Versuchsobjekten in kalkhaltigem Wasser nur im Lichte bei kräftiger Kohlensäureassimilation erfolgt. Ob man nun aber das Recht hat, im Sinne älterer Anschauungen auch die natürlichen Kalkinkrustationen als Effekt einer Zerlegung der im Wasser gelösten sauren Kalkcarbonate durch Entziehung von CO₂ durch assimilierende Pflanzen zu erklären, erscheint fraglich. HASSACK³⁾ konnte allerdings ebenfalls feststellen, daß nur bei kräftiger Kohlensäureassimilation die Kalkkrusten entstehen, doch ergab sich in diesen Untersuchungen, daß nicht allein saure Carbonate von Kalk, sondern auch Darreichung anderer Kalksalze (CaSO₄, CaCl₂, Ca[NO₃]₂, Ca-Acetat) den erwähnten Effekt hatten. Auch konnte eine Inkrustation bei Exposition von Zygnema und Spirogyra in kalkhaltigem Wasser bei heller Beleuchtung nie hervorgerufen werden, ebensowenig bei untergetauchten Blättern von Landpflanzen. Da nun HASSACK, und schon vorher KLEBS⁴⁾ bei Chara und Oedogonium während der Assimilation eine Ausscheidung von Alkali mit Phenolphthalein, oder Zerlegung von Berlinerblauniederschlägen, welche vorher in die Zellwände eingelagert wurden, sicherstellen konnten, liegt es nahe, mit HASSACK eine Beziehung der Entstehung der Kalkinkrustationen zu einer Abscheidung von Alkalicarbonat anzunehmen. Doch ist auch an die von LOEW⁵⁾ hervorgehobene Möglichkeit zu denken, daß es sich um kolloidal gelösten kohlensauren Kalk als Ausscheidungsprodukt handelt, welcher sich sodann an den Pflanzenteilen niederschlägt. Es ist jedoch weder sichergestellt, wie weit die beobachtete alkalische Sekretion assimilierender Wasserpflanzen verbreitet ist, noch ob dieser Entstehungsmechanismus der Kalkinkrusten ein allgemein vorkommender ist. LOHMANN⁶⁾ fand die alkalische Sekretion auch bei der mit Kalk inkrustierten Pellia epiphylla auf.

1) UNGER, Sitz.-Ber. Wien. Akad., 1861, Bd. II, p. 509. — 2) PRINGSHEIM, Monatsber. Akad. Berlin, 16. Juni 1881; Jahrb. wiss. Bot., Bd. XIX, Heft 1 (1888). 3) C. HASSACK, Untersuch. bot. Inst. Tübingen, Bd. II, p. 465 (1887). — 4) G. KLEBS, Untersuch. bot. Inst. Tübingen, Bd. II, p. 340 (1886); HASSACK, l. c., p. 476. — 5) O. LOEW, Flora 1893, p. 419. Über Kalkinkrustation bei Potamogeton auch noch WIBEL u. ZACHARIAS, Ber. chem. Ges., Bd. V, p. 182 (1873). — 6) J. LOHMANN, Beihefte bot. Centr., Bd. XV, p. 229 (1903).

§ 7.

Mineralstoffwechsel phanerogamer Parasiten.

In der Zusammensetzung der Asche phanerogamer Parasiten treten Differenzen hervor, je nachdem die Pflanzen „Wurzelparasiten“, wie *Thesium*, *Rhinanthus*, *Euphrasia* und „Wasserparasiten“ (*Loranthus*, *Viscum*), oder Holoparasiten darstellen, wie die nicht Kohlensäure assimilierenden und nicht chlorophyllgrünen Formen der *Balanophoraceen*, *Orobanche*, *Cuscuta* etc. Die vorhandenen Untersuchungen sind noch recht lückenhaft. Von grünen Parasiten wurde *Viscum album* am häufigsten analytisch untersucht, schon von ERDMANN, FRESENIUS und WILL, GRANDEAU, COUNCLER u. a.¹⁾ Es fiel den älteren Beobachtern vor allem auf, daß die Pflanze in der Zusammensetzung ihrer Asche vollkommen unabhängig ist von ihrem Wirt. Im übrigen unterscheidet sich die *Viscum*asche in ihrer Zusammensetzung von der Asche autotropher grüner Pflanzen nur wenig. Nach GRANDEAU und COUNCLER ergab sich bei den Analysen:

	Wirtspflanze (befallener Ast)			Viscum auf:		
	Pappel	Robinia	Tanne	Pappel	Robinia	Tanne
Reinasche	3,037	2,063	1,609	3,461	2,132	3,139
P ₂ O ₅	4,769	3,453	7,887	26,289	12,025	13,109
SO ₃	1,490	0,784	2,798	2,088	2,741	3,353
SiO ₂	5,813	11,773	2,033	4,791	6,413	1,219
CaO	66,467	75,038	67,429	32,555	45,392	27,133
MgO u. Mn ₃ O ₄	8,196	2,511	7,124	9,213	6,723	12,194
Fe ₂ O ₃	2,384	1,884	1,017	5,405	2,198	1,524
K ₂ O	6,557	2,354	8,396	16,093	15,903	30,791
Na ₂ O	2,682	0,471	2,033	2,038	2,585	Spur
Cl	1,639	1,726	1,272	1,474	2,017	„

Ferner in 1000 Teilen Trockensubstanz bei *Viscum* auf Kiefern (COUNCLER)

	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	Mn ₃ O ₄	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	SO ₃	SiO ₂	Cl	Rein- asche
Kiefernzweig	1,613	0,278	9,665	0,478	0,095	0,140	0,599	0,513	0,119	.	13,500
Viscumstengel	16,706	0,560	11,848	3,465	0,172	0,276	6,241	3,306	0,522	.	43,096
Viscumblätter	33,324	1,306	19,172	3,698	0,065	0,430	8,864	5,807	8,443	.	81,109

Kritische Bemerkungen zu den *Viscum*analysen hat TUBEUF²⁾ geliefert. Jedenfalls darf man die Aschenstoffverhältnisse der *Viscum*-pflanze mehr mit krautartigen Teilen autotropher Pflanzen vergleichen, als mit dem Mineralstoffgemisch in dem holzigen Zweige der Wirtspflanze. Von diesem Standpunkte aus erscheint aber der hohe Phosphorsäuregehalt und Kaligehalt von *Viscum* nicht unerwartet, und auch die Mengenverhältnisse von Kalk und Magnesia weichen, soweit bis jetzt ersichtlich, nicht sehr von den in Blättern und jungen Sprossen gefundenen ab, wenigleich es nicht ausgeschlossen ist, daß *Viscum* regelmäßig etwas mehr Magnesia im Verhältnis zum Kalk enthält, als es sonst bei assimilierenden Organen die Regel ist. In welcher Form *Viscum* die Aschenstoffe aus seiner Wirtspflanze bezieht, ist nicht be-

1) C. ERDMANN, Lieb. Ann., Bd. XCIV, p. 254 (1855); FRESENIUS u. WILL, Journ. prakt. Chem., Bd. XXXVIII, p. 30; REINSCH (1861), zit. bei WOLFF, Bd. I, p. 145; LECLERC, ibid., Bd. II, p. 102; H. GRANDEAU u. A. BOUTON, Compt. rend., Tome LXXXIV, p. 129, 500 (1877); COUNCLER, Bot. Centr., Bd. XL, p. 132 (1889). — 2) v. TUBEUF, Bot. Centr., Bd. XLI, p. 43 (1890).

kannt, und es bleibt auch noch zu untersuchen, wie weit der Bezug von Mineralstoffen aus dem Wirt durch direkte Darreichung geeigneter Aschenstoffnahrung zu ersetzen ist.

Die übrigen Hemiparasiten sind hinsichtlich ihrer Mineralstoffnahrung noch sehr wenig erforscht und von den meisten grünen Parasiten Aschenstoffanalysen überhaupt noch nicht vorgenommen. Über die Bedingungen des bei einigen hemiparasitischen Rhinanthaceen in autotropher Kultur leicht zu beobachtenden Eintrittes von Chlorose sind Angaben von HEINRICHER¹⁾ zu vergleichen. Erwähnt sei, daß DANIEL und THOMAS²⁾ Chlorose auch bei „im Keimen“ gepfropften Bohnen infolge Störung der Mineralstoffaufnahme beobachten konnten.

Von Holoparasiten wurden insbesondere *Cuscuta*arten öfters untersucht. KNOP³⁾ fand in blühender *Cuscuta europaea* 6,43 Proz. Reinasche in der Trockensubstanz. Von der Asche waren 74,65 Proz. Kali, 2,49 Proz. Kalk, 3,11 Proz. MgO, 2,49 Proz. Eisen, 10,42 Proz. Phosphorsäure, 1,09 Proz. Schwefelsäure und 5,75 Proz. SiO₂. In *Cuscuta Epithymum* fand ZÖBL⁴⁾ gleichfalls viel Kali (39,2 Proz.), Magnesia und Phosphorsäure (26,7 Proz.), aber wenig Kalk. Das allgemeine Bild der Zusammensetzung der Asche von Holoparasiten nähert sich überhaupt mehr den Verhältnissen bei Reservestoffbehältern und protoplasmareichen embryonalen Geweben. Auch für die Asche von *Balanophora* fand SUDA⁵⁾ Armut an Kalk und relativ großen Reichtum an Magnesia: Aschengehalt war 7,81 Proz. der Trockensubstanz, der Gehalt der Asche an CaO war 0,129 Proz., an MgO 0,244 Proz. Aso⁶⁾ konstatierte bei der parasitischen (oder saprophytischen?) Orchidee *Gastrodia elata* Bl., daß in oberirdischen und unterirdischen Teilen dieser Pflanze etwa gleichviel Kalk und Magnesia vorkommen, während sonst die CaO-Menge bedeutend bei grünen Pflanzen überwiegt.

Ob dies nur auf die geringere Entwicklung des Zellhautgerüsts zurückzuführen ist, oder ob, wie wahrscheinlich, noch andere wichtige Stoffwechselfunktionen mitbeteiligt sind, ist noch ungewiß.

Holosaprophyten sind hinsichtlich ihres Mineralstoffwechsels noch kaum untersucht. Unbekannt ist für die Holoparasiten ferner, in welcher Verbindungsform die einzelnen Aschenstoffe zur Resorption kommen und ob man in künstlicher Ernährung dieselben irgendwie ersetzen kann.

§ 8.

Die Mineralstoffe der Moose.

Zur Illustration, wie viel an Aschenstoffen in Laub- und Lebermoosen vorhanden ist, mögen nachfolgende Zahlen dienen. LOHMANN⁷⁾ fand bei der Analyse von Lebermoosen bei *Fegatella conica* 7,8 Proz., *Marchantia polymorpha* 5,9 Proz., *Pellia epiphylla* mit Kalkinkrustation 48,7 Proz. (kalkfrei gedacht 9 Proz.), *Metzgeria furcata* 8,7 Proz. *Mastigobryum trilobatum* 3,0 Proz. Aschenbestandteile (Reinasche). In Prozenten der Reinasche waren vorhanden:

1) E. HEINRICHER, Jahrb. wiss. Bot., Bd. XXXVII, p. 269 (1902). —

2) L. DANIEL u. V. THOMAS, Compt. rend., Tome CXXXV, p. 509 (1902). —

3) W. KNOP in WOLFF, Bd. I, p. 140 (1862). — 4) ZÖBL, *Haberlandts wiss.-prakt. Untersuch.*, Bd. I, p. 183 (1875). — 5) T. SUDA, *Bull. Agric. Coll. Tokyo*, Vol. V (1902), p. 263. — 6) K. Aso, *ibid.*, Vol. IV, p. 387 (1902). — 7) J. LOHMANN, *Beihefte bot. Centr.*, Bd. XV, p. 229 (1903).

	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$	Mn_2O_3	CaO	MgO	K_2O	N_2O	P_2O_5	SO_3	Cl	SiO_2
Mastigobryum trilobatum	2,6	0,4	7,4	4,0	60,3	2,0	8,0	9,0	2,5	4,8
Fegatella conica	3,3	Spur	15,0	8,6	36,6	6,4	7,8	13,3	6,4	5,0
Marchantia polymorpha	2,2	„	22,4	10,8	34,3	2,7	8,3	10,5	6,1	3,3
Metzgeria furcata	9,2	„	13,4	4,9	24,7	1,8	5,0	8,8	4,6	27,3

Sphagna wurden öfters analysiert und bei WOLFF (I, 135) findet sich eine Anzahl älterer Analysen wiedergegeben; die meisten zeigen aber durch ihre hohen Kieselsäurezahlen an, daß wenig gereinigtes Material vorlag; zwei von WEBSKY stammende anscheinend bessere Analysen gaben folgende Zahlen für Sphagnum:

Rein- asche	Kali	Natron	Kalk	Mag- nesia	Eisen	Phos- phorsäure	Schwe- fels.	Kiesel- säure	Chlor
2,88	17,72	8,57	13,9	6,94	19,28	5,55	6,03	12,16	5,70
3,00	23,58	11,21	1,14	7,79	6,10	6,33	6,56	15,84	6,32

Die erste Analyse bietet einen Fall der hier öfter vorkommenden Eisenablagerungen. Auch Tonerde und Mangan wurden in Sphagnen öfter konstatiert. WEBER und EBERMAYER¹⁾ fanden für einige Hypnaceen folgende Zahlen:

	Rein- asche	Kali	Na- tron	Kalk	Mag- nesia	Eisen	Phos- phor- säure	Schwe- fel- säure	Kiesel- säure
Hypnum Schreberi	2,32	30,01	2,91	14,4	7,72	8,21	12,38	6,84	14,79
Hylacomium splendens	3,05	28,60	8,75	15,9	9,56	2,10	20,21	5,91	7,11
„ triquetrum	3,92	18,25	2,34	21,0	7,20	7,42	13,51	3,93	23,00

Die Zahlen, welche TREFFNER²⁾ für den Aschengehalt von verschiedenen Laubmoosen (Polytrichum, Sphagnum, Dicranum, Orthotrichum, Mnium, Funaria, Schistidium, Ceratodon, Climacium) angab, bewegen sich zwischen 1,9 und 6,39 Proz. des luftgetrockneten Materials, stimmen also mit den übrigen Befunden überein; doch sind TREFFNERS Werte für Kieselsäure in manchen Fällen auffallend hoch gefunden worden. KOHL³⁾ sowie LOHMANN l.c. führen höhere SiO_2 -Werte als 12—15 Proz. auf Verunreinigungen zurück. CHURCH⁴⁾ gab von Fontinalis antipyretica 2,82 Proz. Al_2O_3 und 24,53 Proz. Kieselsäure an.

Soweit dieses Tatsachenmaterial eine zusammenfassende Beurteilung zuläßt, ist der Aschengehalt der Moose meist niedrig, nur die blattartig entwickelten Thalli der Lebermoose geben analog den Laubblättern höherer Pflanzen größere Werte für den Mineralstoffgehalt. Der Kali- und Phosphorsäuregehalt wurde meist hoch gefunden; die thallösen Lebermoose zeigen auch in diesen Zahlen Ähnlichkeit mit Laubblättern. Der Magnesiumgehalt scheint meist etwas höher zu sein im Verhältnis zum Kalkgehalt als bei Laubblättern. Kalkinkrustationen, Einlagerung von Eisen sind bei Moosen kein seltenes Vorkommnis.

Die Aschenstoffresorption ist bei Moosen noch nicht untersucht, obwohl die Protonemen z. B. in Kulturen auf reinem mit Säure gewaschenen Sande leicht einer experimentellen Untersuchung zugänglich wären⁵⁾. Besonders die Kalk- und Magnesiumfrage wäre an diesem Material einer eingehenderen Bearbeitung würdig.

1) R. WEBER u. E. EBERMAYER (1876), zit. bei WOLFF, Bd. II, p. 110. —

2) E. TREFFNER, Dissert. Dorpat, 1881; Just bot. Jahresber., 1881, Bd. I, p. 157, 191; Ber. chem. Ges., Bd. XIV, p. 2252 (1881). — 3) KOHL, Kalksalze u. Kieselsäure in den Pflanzen (1889), p. 201. — 4) A. H. CHURCH, Proc. roy. soc. London, Vol. XLIV, p. 121 (1888). — 5) Einschlägige Versuche stellte P. BECQUEREL, Compt. r., Tome CXXXIX, p. 745 (1904), an.

§ 9.

Die Mineralstoffe der Farnpflanzen.

Obwohl sich die Pteridophyten in den Verhältnissen des Stoffwechsels größtenteils bereits vollständig den Phanerogamen angliedern, und daher eine gesonderte Besprechung ihres Mineralstoffwechsels nicht in jeder Hinsicht nötig ist, sind doch einige Besonderheiten und Befunde namhaft zu machen, die gerade die Farnpflanzen auszeichnen.

Zunächst das häufige und reichliche Vorkommen von Tonerde in der Asche, welches vor allem die Lycopodiaceen auszeichnet. Nach CHURCH¹⁾ fehlt Aluminiumgehalt den Selaginellaarten. Reichlich wird Al_2O_3 bei erdbewohnenden Lycopodiumarten gefunden: *Lyc. alpinum* enthält 33,5 Proz., *clavatum* 15,24 Proz., *Selago* 7,29 Proz., *cernuum* 16,09 Proz. der Reinasche an Tonerde. Von den epiphytischen Arten enthielt *Lyc. Billardi* kein Aluminium, *L. Phlegmaria* 0,45 Proz. Von *Phylloglossum*, *Tmesipteris*, *Isoetes* ist noch nichts hierüber bekannt. *Psilotum triquetrum* und *Marsilea* enthalten Spuren; *Salvinia natans* 1,86 Proz. Von echten Farnen wies eine von CHURCH untersuchte neuseeländische *Cyathea* den höchsten Al-Gehalt mit 19,65 Proz. auf, eine Reihe anderer Farne enthielt eine kleine Menge Tonerde. LANGER²⁾ wies auch in den Sporen von *Lycopodium clavatum* reichlich Aluminium (15,3 Proz. der Asche) nach. Bei Equiseten, Ophioglosseem wurde Tonerdegehalt vermessen. COUNCLER³⁾ fand bei *Lycop. annotinum* 18,10 Proz., Al_2O_3 ; der höchste Wert (39,07 Proz.) ergab sich für *L. chamaecyparissus* (CHURCH).

Die Analysen von *Lycopod. annotinum* und *Ophioglossum vulgatum* durch COUNCLER ergaben auch Manganengehalt dieser Pflanzen

	K_2O	Na_2O	CaO	MgO	Mn_2O_3	Fe_2O_3	P_2O_5	SO_3	SiO_2
<i>Lycopod. annotin.</i>	37,29	1,49	8,54	6,35	4,00	1,35	6,52	12,56	3,52
<i>Ophioglossum</i>	64,10	3,53	14,65	4,60	0,47	0,19	3,44	5,44	3,58

Die Pteridophyten sind häufig durch Kieselsäureeinlagerungen in die Zellmembranen ausgezeichnet. Besonders auffällig und schon von den älteren Phytochemikern⁴⁾ hervorgehoben, ist der Kieselsäurereichtum der Equisetaceen. Der Aschengehalt wird nicht besonders hoch gefunden: bei *Equisetum arvense* in den fertilen Sprossen mit 12,55 Proz., in den sterilen Sprossen mit 12,12 Proz. [STORER und LEWIS⁵⁾]. Bei *Equisetum maximum* fand CHURCH 63 Proz. Kieselsäure in der Asche, doch scheinen nach Analysen von MARIANI⁶⁾ zwischen den einzelnen Arten von *Equisetum* weitgehende Differenzen im Kieselsäuregehalte zu bestehen; bei *E. Telmateja* wurden 31,083 Proz., bei *arvense* 6,188 Proz. SiO_2 gefunden. Von sonstigen Kieselsäurezahlen ergaben sich folgende Werte [CHURCH, l. c., für *Pteridium* HORNBERGER⁷⁾]:

1) A. H. CHURCH, Chem. News, 1874, p. 137; Journ. of Bot., 1875, p. 169. — 2) A. LANGER, Arch. Pharm., 1889, p. 241, 289. — 3) COUNCLER, Bot. Centr., Bd. XL, p. 97 (1889). — 4) Vgl. BRACONNOT, Ann. chim. phys. (2), Tome XXXIX, p. 1 (1828); STRUVE, Journ. prakt. Chem., Bd. V, p. 450 (1835); ROSE, Pogg. Ann., Bd. LXXVI, p. 359 (1849); STRUVE, Lieb. Ann., Bd. XCVII, p. 349 (1856). — 5) F. STORER u. LEWIS, Centr. Agrik.-Chem., Bd. VIII, p. 73 (1879). — 6) MARIANI, Just bot. Jahresber., 1888, Bd. I, p. 58. — 7) HORNBERGER, Landw. Versuchstat. Bd. XXXII, p. 371 (1886)

<i>Lycopodium alpinum</i>	10,24 Proz.	<i>Lycopodium cernuum</i>	30,25 Proz.
„ <i>clavatum</i>	6,40 „	„ <i>Billardieri</i>	3,14 „
„ <i>Selago</i>	2,53 „	<i>Ophioglossum vulgatum</i>	5,32 „
<i>Selaginella spinulosa</i>	6,67 „	<i>Salvinia natans</i>	6,71 „
<i>Psilotum triquetrum</i>	3,77 „	<i>Marsilea quadrifoliata</i>	0,88 „
<i>Cyathea serra</i>	12,65 „	<i>Pteridium aquilinum</i>	49,85 „

Über die verkieselten Zellmembranen und Kieselkörper bei den echten Farnen (Marattiaceen) hat POIRAULT¹⁾ Mitteilungen gemacht. Ferner sind die Angaben von GIBSON²⁾ über die Ablagerungen von Kieselsäure in der Rinde des Selaginellastämmchens zu vergleichen.

Auch Eiseneinlagerungen sind bei *Equisetum* den Analysen MARIANIS zufolge, welcher für die Asche von *E. telmateja* 23,4 Proz., von *arvense* 37,34 Proz. Eisengehalt angab, vorhanden. In den *Lycopodium*sporen fand LANGER ebenfalls hohen Eisengehalt (18,41 Proz. der Asche). Die Verhältnisse des Eisengehaltes der Gefäßkryptogamen sind noch wenig verfolgt.

Zweiundsechzigstes Kapitel: Der Mineralstoffwechsel der Algen.

§ 1.

Aschenanalysen.

Obwohl schon in älteren Zeiten einzelne Algenformen von verschiedenen Forschern eingehenderen Analysen unterworfen wurden: BOUVIER³⁾ untersuchte *Corallina* (1791), BRACONNOT⁴⁾ 1813 *Nostoc*, GAULTIER DE CLAUBRY 1815 verschiedene Meeresalgen, MITSCHERLICH⁵⁾ 1848 Conferen, und seither eine größere Reihe von Analysen über Süß- und Seewasser-algen vorliegen, so fehlt trotzdem eine größere von exakt physiologischen Gesichtspunkten geleitete Untersuchung über die Mineralstoffe der Algen. Müssen wir doch sogar darauf verzichten, die Zusammensetzung der Asche eines so viel gebrauchten Laboratoriums-objektes, wie *Spirogyra*, aus der vorliegenden Literatur zu erfahren! Auch gewähren die letzten Fortschritte in der Reinzucht-methode von Algen Gelegenheit, einzellige Formen hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung näher kennen zu lernen. Die Ausfüllung dieser Lücken gehört mit zu den wünschenswertesten Aufgaben, die ihrer Erledigung noch harren.

Soweit die vorliegenden Arbeiten erkennen lassen (es wurde nicht immer auf peinliche Reinigung und tadellose Konservierung des Materials geachtet, da meist rein praktische Interessen bei den Untersuchungen maßgebend waren), sind die meisten Algen reich an Aschenstoffen zu nennen, und die Menge an Mineralstoffen steigert sich in jenen Fällen, in denen starke Kalkinkrustation, Eiseneinlagerung, Verkieselung vor-

1) POIRAULT, Ann. sc. nat. (7), Tome XVIII, p. 113 (1893). — 2) GIBSON, Ann. of Bot., Vol. VII, p. 355 (1893). — 3) BOUVIER, Ann. de chim., Tome IX, p. 83 (1791). — 4) BRACONNOT, ibid., Tome LXXXVII, p. 237 (1813). — 5) MITSCHERLICH, Journ. prakt. Chem., Bd. XLIII, p. 158 (1848).

konnt, zu hohen Zahlen. Eine Auswahl von Analysen möge die nötigen Details für unsere Darlegung erbringen.

	Rein- asche	Kali	Natron	Kalk	Mag- nesia	Eisen	Phos- phor- säure	SO ₃	SiO ₂	Cl	J	Br
<i>Ulva latissima</i>	31,81	4,20	17,23	4,61	1,31	17,54	1,61	10,55	23,68	18,90	.	.
<i>Enteromorpha compressa</i>	47,80	10,34	22,17	19,22	3,24	0,90	3,65	22,99	5,11	16,27	.	.
„ <i>intestinalis</i>	27,05	7,14	20,85	16,59	3,34	0,78	2,18	27,87	10,25	14,19	.	.
<i>Monostroma Grevillei</i>	17,61	4,91	.	31,20	6,32	2,22	1,50	34,77	2,13	.	.	.
<i>Cladophora glomerata</i>	17,08	0,35	6,38	59,18	1,84	0,53	4,14	13,33	10,60	1,05	.	.
<i>Vaucheria dichotoma</i>
<i>f. marina</i>	38,39	4,88	14,64	5,69	1,83	14,34	4,82	8,49	25,39	16,36	.	.
<i>Valonia utricularis</i>	52,97	3,21	14,99	7,86	3,98	15,45	4,51	0,23	26,61	12,22	.	.
<i>Chara foetida</i>	31,33	0,85	0,44	95,35	0,99	0,07	0,54	0,42	1,22	0,16	.	.
<i>Cladostephus verticillat.</i>	28,25	4,46	.	22,80	.	10,00	1,37	21,13	10,00	.	.	.
<i>Laminaria digitata</i>	18,64	22,40	24,09	11,86	7,44	0,62	2,56	13,26	1,56	17,23	3,08	.
„ <i>saccharina</i>	7,56	12,91	21,86	22,08	14,49	1,06	2,12	23,89	.	0,53	0,95	.
<i>Fucus vesiculosus</i>	13,89	15,23	24,54	9,78	7,16	0,33	1,36	28,16	1,35	15,24	0,31	.
„ <i>serratus</i>	13,89	4,51	31,37	16,36	11,66	0,34	4,40	21,06	0,43	11,39	1,13	.
<i>Ascophyllum nodosum</i>	14,51	10,07	26,59	12,80	10,93	0,29	1,52	26,69	1,20	12,24	0,46	.
<i>Cystoseira</i> sp.	16,05	4,30	.	33,89	4,80	1,54	1,84	14,53	16,55	.	.	.
<i>Halydris siliquosa</i>	11,19	15,41	15,49	10,12	7,55	2,39	2,95	17,89	1,50	37,24	0,67	0,65
<i>Sargassum vulgare</i>	24,58	20,40	23,72	17,90	4,02	.	1,84	14,65	.	17,47	.	.
„ <i>bacciferum</i>	11,62	0,78	6,96	47,05	5,85	.	3,33	19,10	1,63	14,30	.	.
<i>Padina pavonia</i>	58,90	0,87	.	34,10	2,02	4,53	0,85	4,88	5,15	.	.	.
<i>Ecklonia buccinalis</i>	11,83	22,66	20,20	26,16	6,17	.	3,69	15,98	4,05	1,09	.	.
<i>Durvillea utilis</i>	.	12,57	28,73	14,89	0,87	.	2,61	20,65	.	19,68	.	.
<i>Chondrus crispus</i>	20,61	17,32	18,73	7,16	11,35	.	2,21	41,24	.	3,79	.	.
<i>Iridaea edulis</i>	9,86	23,42	16,93	20,46	?	.	13,01	30,54	3,15	8,84	.	.
<i>Gracilaria confervoid.</i>	24,06	3,94	26,37	6,25	2,0	14,96	4,61	7,61	14,60	23,53	.	.
„ <i>armata</i>	12,12	6,80	.	22,67	2,98	6,05	3,53	21,50	12,92	.	.	.
<i>Delesseria sanguinea</i>	11,61	14,90	23,17	4,35	6,46	.	2,36	44,18	.	4,58	.	.
<i>Laurencia obtusa</i>	42,60	1,63	.	40,90	2,67	2,68	1,37	8,88	4,26	.	.	.
<i>Polysiphonia elongata</i>	15,17	22,61	13,33	4,47	15,30	.	1,76	30,54	3,15	8,84	.	.
<i>Ceramium rubrum</i>	14,34	7,08	23,94	17,44	1,91	1,02	2,95	30,89	1,05	17,65	.	.
<i>Furcellaria fastigiata</i>	18,92	20,24	23,47	7,25	10,46	.	3,69	30,92	0,21	5,24	.	.
<i>Liagora viscida</i>	64,70	0,94	.	54,92	0,48	0,53	0,66	7,13	0,23	.	.	.

Zahlreiche Analysen sind bei WOLFF mitgeteilt, ferner in neuerer Zeit von J. A. MÜLLER¹⁾, über *Fucus* Analysen von GRIFFITHS²⁾; Analysen verschiedener Algen gab auch SESTINI³⁾. Käuflisches Carraghen (*Chondrus crispus*) enthält nach JOLLES⁴⁾ nur 1,59 Proz. Aschenstoffe. Untersuchungen verschiedener Entwicklungsstadien von Algen fehlen fast ganz. Bei WOLFF finden sich Analysen von Blatt und Stamm der *Laminaria digitata* im Frühling und Herbst mitgeteilt, welche nachstehende Veränderungen des Mineralstoffgehaltes mit dem Lebensalter und der Jahreszeit ergeben haben:

	Rein- asche	Kali	Natron	Kalk	Magnesia	Eisen	Phos- phors.	Schwe- felsäure	SiO ₂	Cl	J
Stengel, Frühling	35,10	34,11	12,09	5,45	12,91	0,53	2,06	8,56	1,42	28,35	1,1
„ Herbst	45,22	44,74	8,45	7,52	2,85	0,21	2,52	2,33	0,34	38,67	1,2
Blatt „	.	30,06	16,73	7,48	6,06	0,51	2,73	9,03	1,01	32,14	1,64

Viel läßt sich aus diesen Ergebnissen nicht machen.

Nähere Erörterungen verdienen die als Inkrustationen und Gerüstsubstanzen der Algen vorkommenden Mineralstoffe. Verkalkung der Zellwände ist eine bei Algen außerordentlich verbreitete Erscheinung, die nicht allein den höheren Formen eigen ist. So kommt „Imprägnierung“

1) J. A. MÜLLER, Ann. agron., Tome XX, p. 82 (1894). — 2) A. B. GRIFFITHS, Chem. News, Vol. XLVIII, p. 197 (1883); FRISBY, Amer. Journ. pharm., Vol. LII, p. 434 (1880). — 3) F. SESTINI, Centr. Agrik.-Chem., 1878, p. 300. — 4) JOLLES, Just bot. Jahresber., 1896, Bd. II, p. 452.

der Zellmembranen mit kohlensaurem Kalk schon bei Peridineen vor [SCHILLING¹⁾]. Daß bei Cyanophyceen in warmen Quellen Kalkablagerungen gebildet werden, wodurch oft mächtige Kalksinterkomplexe entstehen, hat wohl F. COHN²⁾ zuerst hervorgehoben. In Nordamerika (Yellowstone-Distrikt und andere Orte) wurden Nostocaceen, ferner *Schizothrix calcicola*, *Gloeocapsa violacea* und *Synechococcus aeruginosus* als Ursachen von Kalk- (und Kiesel-) Sinterbildungen erkannt [PENHALLOW, HARSHBARGER, TILDEN³⁾]. Eine von COHN⁴⁾ beobachtete *Rivulariacee* (vielleicht *Euactis calcivora* A. Br.) löst im basalen Teile, mit welchem sie sich festsetzt, Kalkgestein auf, während im oberen Teile innerhalb der Gallertscheide kristallinische Kalkausscheidungen entstehen. Bei den in warmen Quellen lebenden Formen dürfte es sich wohl um Aragonitausscheidung handeln. MEIGEN⁵⁾ hat in der Färbung feinerzröhen Aragonites beim Kochen mit verdünntem Kobaltnitrat ein Mittel gefunden, um denselben von Kalkspat, der ungefärbt bleibt, leicht zu unterscheiden. Nach diesem Autor soll Aragonit bei *Halimeda*, *Acetabularia*, *Galaxaura*, *Cynopolia* gebildet werden, während *Lithophyllum*, *Lithothamnion* und *Corallina* Calcit produzieren. Vielleicht wird bei der Untersuchung auf Kalkablagerungen bei Algen auch die Eigenschaft von Kalksalzen Purpurinlösungen zu fällen, anwendbar sein, welche GRANDIS und MAININI⁶⁾ für die Knochenuntersuchung angewendet haben. Sehr viele Forscher haben sich mit der Kalkinkrustation von *Chara* befaßt, die schon 1841 PAYEN⁷⁾ näher untersuchte. Nach HANSTEIN⁸⁾ findet ausnahmslos die Kalkanlagerung in den Interzellularräumen zwischen Rindenzellen und Achsenzelle allmählich statt. Bei *Acetabularia mediterranea* haben NÄGELI, DE BARY und STRASBURGER, dann besonders LEITGEB⁹⁾, die intensive Kalkanlagerung in die Zellmembran untersucht. Bekannt ist schließlich die intensive Kalkablagerung in der Zellhaut vieler Siphonaceen: *Halimeda*, *Neomeris* und vieler anderer, und besonders der Florideen aus der Familie der Corallinaceen, welche in vielen geologischen Epochen Gesteine bildend auftraten, und auf welche zahlreiche Kalke, deren Struktur nicht mehr den Ursprung aus Kalkalgen verrät, genetisch zurückzuführen sind.

Die *Lithothamnium*-arten besitzen übrigens einen so hohen Gehalt an Magnesium in ihren Ablagerungen, daß man sie direkt als Dolomit bildende Algen betrachten kann [HÖGBOM¹⁰⁾]. Andere Kalkalgen scheiden weniger Magnesiumkarbonat aus. Doch zeigt die obenstehende Tabelle, daß auffällig hoher MgO-Gehalt in einer Reihe von Fällen beobachtet ist. HÖGBOM fand in einer *Lithothamnium*-art von den Bermudasinseln 15 Proz. $MgCO_3$.

Sehr bemerkenswert ist ferner die Einlagerung von Eisenoxydhydrat in Zellmembranen und besonders in die Gallertscheiden vieler Algen. Auf das Vorkommen derselben weisen schon die hohen Eisenwerte in einzelnen der oben angeführten Analysen hin. Eiseneinlagerungen scheinen in

1) A. J. SCHILLING, Flora 1891, Heft 3. — 2) F. COHN, Schlesische Ges. Breslau, Bd. LXX, p. 77 (1893). — 3) PENHALLOW, Bot. Gaz., Tome XXI, p. 215 (1896); HARSHBARGER, Amer. Journ. Pharm., Vol. LXIX, p. 625 (1897); TILDEN, Bot. Gaz., Tome XXIV, p. 194 (1897). — 4) F. COHN, Schles. Ges., 1894, p. 19. — 5) W. MEIGEN, Centr. f. Mineralogie, 1901, p. 577; WYROUBOFF, Chem. Centr., 1902, Bd. II, p. 629. — 6) GRANDIS u. MAININI, Centr. Physiol., 1900, p. 107. — 7) PAYEN, Compt. rend., Tome XIII, p. 799 (1841). — 8) J. HANSTEIN, Niederrhein. Ges. Bonn, 1872; Bot. Ztg., 1873, p. 694. — 9) NÄGELI, Neuere Algensysteme, p. 158; DE BARY, Bot. Ztg., 1877, p. 713; LEITGEB, Wien. Akad., Bd. XCVI, p. 13 (1888). — 10) HÖGBOM, Hedwigia 1894, p. (36).

allen Hauptgruppen der Algen vorzukommen. Die Zusammenstellungen bei MOLISCH¹⁾ zeigen, daß verschiedene Bacillariaceen, ferner Oscillariaarten, Closteriumarten, aber auch Euglenaceen [KLEBS²⁾], ferner Valonien, Conferven, Cladophoren, Oedogonien hierher zählen. Für Conferva sind besonders die Angaben bei HANSTEIN³⁾ zu vergleichen. Während bei Closterium, auch Cladophora, die Zellhaut selbst Sitz der Eiseneinlagerung ist, wird bei Trachelomonas, den Gallertstielen von Gomphonema, Conferva das Eisen in der Gallerthülle abgelagert; doch fand MOLISCH selbst im Zellinhalt mehrerer Algen Körnchen von Fe_3O_4 . Manche Algen bilden die Eisenablagerung nur in eisenreichem Wasser, während andere auch in den eisenärmeren gewöhnlichen terrestrischen Gewässern die Einlagerungen zeigen. Ob die alkalische Sekretion, die HASSACK an Wasserpflanzen auffand, auch mit der Eisenablagerung in Beziehung steht, ist ungewiß. Tatsächlich lagern Oedogonium- und Cladophoraarten nicht nur leicht CaCO_3 ab, sondern auch Eisen, während Zygnema und Spirogyra niemals Ca und niemals Fe einlagern. Viele Kalkalgen bilden jedoch andererseits nie Eisenablagerungen. Die Gegenwart von Spuren von Silber, Kupfer, Blei in verschiedenen marinen Algen (Ulva, Fucus) konstatierten schon MALAGUTI, DUROCHER und SARZEAUD⁴⁾. Diese Metalle sind in geringen Spuren in Seewasser enthalten und werden daraus von den Algen aufgenommen.

Ungemein augenfällig ist der hohe Schwefelsäuregehalt, welchen die Asche von vielen Meeresalgen aufweist. Für Süßwasseralgen liegen noch viel zu spärlich Erfahrungen vor, welche einen Vergleich diesbezüglich gestatten würden. Worauf diese reichliche Gegenwart von Schwefelsäure beruht, ist noch gänzlich unbekannt. CHURCH⁵⁾ fand, daß käuflicher Chondrus crispus (Carraghen) mehr Schwefel enthält, als dessen Asche. Man weiß aber gegenwärtig noch nicht im mindesten, wie viel von dem nativ vorkommenden Schwefel Eiweißschwefel, Sulfatschwefel etc. ist. Nicht unmöglich ist es, daß oft reichlich Gips zu finden ist. Bisher kennt man jedoch nur bei verschiedenen Desmidiaceen durch FISCHER⁶⁾ Untersuchungen das Vorkommen von Gipskriställchen in Algenzellen, welche hier in Vakuolen eingeschlossen auftreten. Der intensive Schwefelwasserstoffgeruch faulender Meeresalgen könnte auch dahin deuten, daß Stoffe mit SH-Gruppen in größerer Menge zugegen sind. Ein sicherer Fall von Einlagerung von Schwefelkörnern in Algenzellen ist durch HINZE⁷⁾ bei einer Oscillariaart aus dem Golfe von Neapel beobachtet. Die von P. RICHTER⁸⁾ in verschiedenen Wasserblüte bildenden Cyanophyceen als „Schwefelkörnchen“ gedeuteten Gebilde, sind wie KLEBAHN⁹⁾ und MOLISCH¹⁰⁾ fanden, kein Schwefel. KLEBAHN hatte versucht, die rötlich gefärbten Inhaltskörperchen in den Zellen der erwähnten Planktonorganismen als Gasvakuolen zu deuten, doch ist dies nach den Untersuchungen von MOLISCH zumindest unsicher. Daß wir es in ihnen mit Schwebeeinrichtungen zu tun haben, hat auch MOLISCH nicht in Zweifel gezogen, wohl aber neuestens A. FISCHER¹¹⁾. Gegenwärtig ist die Natur der

1) H. MOLISCH, Die Pflanze in ihr. Bezieh. z. Eisen (1892), p. 12. — 2) KLEBS, Untersuch. bot. Inst. Tübingen, Bd. II, p. 383 (1887). — 3) J. HANSTEIN, Niederrhein. Ges. Bonn, 1878, p. 73. — 4) MALAGUTI, DUROCHER u. SARZEAUD, Compt. rend., Tome XXIX, p. 780 (1849); Ann. chim. phys. (3), Tome XXVIII, p. 129 (1850). — 5) A. H. CHURCH, Journ. of Bot., Vol. V, p. 71 (1876). — 6) A. FISCHER, Jahrb. wiss. Bot., Bd. XIV, p. 133 (1884). — 7) G. HINZE, Ber. bot. Ges., Bd. XXI, p. 394 (1903). — 8) P. RICHTER, Forschungsber. biolog. Stat. Plön, 1894, p. 42. — 9) KLEBAHN, Flora 1895, p. 241; Forschungsber. Plön, 1896 u. 1897. — 10) H. MOLISCH, Bot. Ztg., 1903, Abt. I, p. 47. — 11) A. FISCHER, ib. 1905, Abt. I, p. 112.

Schwebekörperchen gänzlich unklar. Auch die als Schwebekörnchen beschriebenen Gebilde bei *Oscillaria* sind in ihrer physiologischen Bedeutung noch näher aufzuhellen.

Die Kieselsäure spielt bei den Algen eine wichtige Rolle als Bestandteil der Zellhaut. Schon 1834 hatte EHRENBURG¹⁾ bei den Bacillariaceen den Kieselsäuregehalt der Schalen sichergestellt. LADENBURG²⁾ Bemühungen, bei Pflanzen organische Siliciumverbindungen aufzufinden, sind erfolglos geblieben. Bezüglich der Diatomeen gelte vielmehr die Ansicht von PFITZER und SCHÜTT³⁾ dahin, daß Kieselsäure selbst oder ein Hydrat derselben in den Schalen abgelagert sei. Allerdings ist es nicht bekannt, ob nicht intermediär organische Kieselsäureverbindungen in der Zelle auftreten. Die oben erwähnten Kalksinter bildenden Cyanophyceen scheiden auch Kieselsinter aus, welche an heißen Quellen mächtige Ablagerungen bilden können. Bei den höheren Algen tritt die Kieselsäure in ihrer Beteiligung am Stoffwechsel wesentlich zurück.

Neben dem hohen Chlorgehalte der marinen Algen, welcher bis 38 Proz. der Asche betragen kann, ist das Vorkommen von mitunter nicht geringen Quantitäten Jod und Brom in diesen Organismen von Bedeutung. Im Jahre 1813 berichteten DESORMES und CLÉMENT⁴⁾ über die Entdeckung des Jod als neuen Grundstoff im Seetang durch COURTOIS. Vielfach wurde behauptet, daß Jod nur in Meereskryptogamen, nicht aber im Seewasser selbst vorkomme⁵⁾, und erst 1825 gelang es VAUQUELIN und LIEBIG⁶⁾, das Jod auch in der unbelebten Natur, in Mineralquellen, nachzuweisen. Das Brom wurde 1826 durch BALARD⁷⁾ sowohl in der Fucusasche, als im Seewasser zuerst aufgefunden. Das Jod wird im großen hauptsächlich aus Laminarien gewonnen. Nach GAUTIER⁸⁾ Untersuchungen ist in *Fucus* und *Laminaria* im Mittel 12 mg Jod auf 100 g frische Pflanzen und 60 mg auf 100 g trockene Pflanzen enthalten, unter Umständen scheint der Jodgehalt aber auch bedeutend größer zu sein⁹⁾. Der Bromgehalt beträgt wohl selten mehr als 0,2 Proz. der Asche. GAUTIER fand Spuren von Jod (0,25 mg auf 100 g Trockensubstanz) auch in verschiedenen Süßwasseralgen auf. Zum Nachweise des Jod in *Laminaria* röstete FLÜCKIGER¹⁰⁾ gepulvertes mit Bimsstein gemengtes Algenmaterial vorsichtig bis zur Verkohlung, extrahierte die Masse mit Wasser, säuerte das Wasserextrakt mit Eisenchlorid an, und schüttelte das Jod mit Schwefelkohlenstoff aus, der eine violette Lösung gibt. WEIS¹¹⁾ schlug vor, den eingetrockneten Algenextrakt mit Kalilauge und Salpeter zu schmelzen, wobei das Jod in Jodkalium übergeführt wird. Man kann nach RIEGLER¹²⁾ dann das Jod mit Wasserstoff-

1) C. G. EHRENBURG, Pogg. Ann., Bd. XXXII, p. 574 (1834); Bd. XXXVIII, p. 213 (1836); Bd. XL, p. 636 (1837). — 2) A. LADENBURG, Ber. chem. Ges., Bd. V, p. 568 (1872). — 3) SCHÜTT, Biochem. Centr., Bd. VI, p. 257 (1886). — 4) DESORMES u. CLÉMENT, Schweigg. Journ., Bd. IX, p. 339 (1813). Ferner ACCUM, VAN MONS, Gilb. Ann., Bd. XLVI, p. 426; Bd. XLVIII, p. 5, 428 (1814); H. GAUTIER DE CLAUERY, Ann. de chim., Tome XCIII, p. 75 (1815); KRÜGER, Schweigg. Journ., Bd. XXXII, p. 292 (1821); FAGERSTRÖM, Berzelius' Jahresber., Bd. IV, p. 210 (1825). — 5) Vgl. z. B. FYFE, Ann. chim. phys. (2), Tome XII, p. 405 (1819); BUSSY, Compt. rend., Tome XXX, p. 537 (1850). — 6) VAUQUELIN, Ann. chim. phys. (2), Tome XXIX, p. 99 (1825); LIEBIG, ibid., Tome XXXI, p. 335 (1826). — 7) BALARD, ibid., Tome XXXII, p. 337 (1826). — 8) A. GAUTIER, Compt. rend., Tome CXXIX, p. 189 (1899). — 9) Vgl. z. B. CUNIASSE, Chem. Centr., 1900, Bd. II, p. 286. — 10) FLÜCKIGER, Arch. Pharm., Bd. XXV, p. 519 (1887). Vgl. auch die Probe von JONES, Ber. chem. Ges., Bd. XVII, Ref. p. 53 (1884). — 11) E. WEIS, Chem. Centr., 1903, Bd. I, p. 1158. — 12) E. RIEGLER, ibid., 1903, Bd. II, p. 772.

peroxyd freimachen. Für die quantitative Bestimmung von Jod in organischen Substanzen haben in neuerer Zeit SCHUYTEN¹⁾, BOURCET, sowie BAUBIGNY und CHAVANNE²⁾ Methoden angegeben.

VAN ITALLIE³⁾ nahm an, daß das Jod in den Algen wahrscheinlich in Form von Jodiden vorkommt. Doch machen es mehrfache Beobachtungen wahrcheinlich, daß organische Jodverbindungen zugegen sind [ESCHLE⁴⁾, WEIS], und vielleicht kommen jodierte Eiweißstoffe, jodierte Aminosäuren vor, welche dem von HUNDESHAGEN⁵⁾ aus Spongien angegebenen Proteid „Jodospongine“ korrespondieren würden. GAUTIER⁶⁾ sprach sogar die Meinung aus, daß im Seewasser selbst fast nur organisch gebundenes Jod vorkomme, welches aus den absterbenden marinen Organismen sich regeneriere. Sehr merkwürdig ist das Vorkommen von freiem Jod bei *Bonnemaisonia asparagoides*, welches nach GOLENKIN⁷⁾ in den Vakuolen besonderer kleiner Zellen vorkommt, welche die Rinde jüngerer Sprosse und die Cystocarpien bedecken. Freies Jod ist aber auch als Sekret bei Käfern beobachtet worden⁸⁾; der Fall von *Bonnemaisonia* steht also nicht vereinzelt da. Diese Floridee färbt Stärkekleister und damit geleimtes Papier blau.

§ 2.

Die Resorption von Mineralstoffen durch Algen.

Bei den submers lebenden Algenformen (nur solche sind bisher einschlägigen Untersuchungen unterworfen worden) werden die Mineralstoffe, wie die Nahrungsstoffe überhaupt, durch die ganze Körperoberfläche in das Innere der Zellen aufgenommen, und es ist bisher kein Fall bekannt geworden, in welchem eine Arbeitsteilung hinsichtlich der Ernährung vorliegen würde. Die Wurzeln (Rhizoiden) sind, soviel bekannt, ausschließlich Haftorgane, wenn es auch nicht unmöglich ist, daß an ihnen lokalisierte lösende Wirkungen auf das Substrat ausgeübt werden. Daß Kalkalgen mit ihrem festsitzenden Teil die Steine und Felsen, welchen sie anhaften, korrodieren, ist speziell für *Euactis calcivora* und *Hydrocoleum calcilegum* in den Schweizer Seen durch FOREL⁹⁾ und später durch F. COHN¹⁰⁾ näher ausgeführt worden. BORNET und FLAHAULT¹¹⁾ haben die Korrosion von Molluskenschalen durch *Hyella caespitosa* und *Gomontia polyrrhiza* näher beschrieben. Wahrscheinlich ist es nur der innige Kontakt mit dem Substrat, welcher diese Wirkungen vermittelt, die man im näheren auf Kohlensäureproduktion vermutlich beziehen kann: nicht aber eine spezifische Wirksamkeit der Haftorgane, welche den übrigen Teilen der Algen nicht zukommt.

Wie allenthalben, so entscheiden auch bei der Resorption der Mineralstoffe durch die Algenzelle die Eigenschaften der Plasmahaut

1) M. C. SCHUYTEN, Chemik.-Ztg., Bd. XIX, p. 1143 (1895); P. BOURCET, Compt. rend., Tome CXXVIII, p. 1120 (1899). — 2) H. BAUBIGNY u. G. CHAVANNE, Compt. rend., Tome CXXXVI, p. 1197 (1903). — 3) L. VAN ITALLIE, Arch. Pharm., Bd. CCXXVII, p. 1132 (1889). — 4) ESCHLE, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXIII, p. 30 (1897). — 5) F. HUNDESHAGEN, Zeitschr. angew. Chem., 1895, p. 473. — 6) A. GAUTIER, Compt. rend., Tome CXXVIII, p. 1101 (1899). — 7) M. GOLENKIN, Bull. soc. nat. Moscou, 1894, p. 257. Auch D. ROBERTSON, Transact. hist. Soc. Glasgow, 1896, p. 172. — 8) Vgl. v. FÜRTH, Vergleich. chem. Physiol. (1903), p. 364. — 9) FOREL, Bull. soc. vaudoise, Tome XVI, p. 173 (1879). — 10) F. COHN, Schles. Ges., 1893, p. 19; Bot. Centr., Bd. LXVIII, p. 318 (1896). — 11) BORNET u. FLAHAULT, Journ. de Bot., 1888.

über Aufnahme und Nichtaufnahme der gelösten Stoffe, und diese Eigenschaften sind nicht nur bei den einzelnen Arten spezifisch verschieden, sondern müssen a priori als mit den Lebensbedingungen variable Faktoren angesehen werden. Für *Codium tomentosum* hat NATHANSOHN¹⁾ von sehr allgemeinen Gesichtspunkten aus diese Verhältnisse dargelegt und experimentell erläutert. An der Beweiskraft seiner Schlußfolgerungen ändert auch der Umstand nichts, daß unvermeidliche Versuchsfehler aus der Nichtberücksichtigung des mit dem Außenmedium kommunizierenden Systems von Interzellularräumen unterlaufen, nachdem die Unterschiede in der Konzentration des Preßsaftes und der Konzentration der äußeren Salzlösung hinlänglich groß ausfallen. Wenn z. B. NATHANSOHN fand, daß bei Darreichung einer 1,4-proz. Chlornatriumlösung eine erhebliche Vermehrung der Chloridkonzentration des Zellsaftes nur bei gleichzeitiger Darreichung von 3-proz. oder 2-proz. NaNO_3 -Lösung stattfand, nicht aber wenn die gleichzeitig gebotene Nitratlösung nur 1 Proz. war, so ist dies nur durch regulatorische Änderungen in der Wirksamkeit der Plasmahaut erklärlich. Auch sind die Gleichgewichte, welche sich bei Ersatz eines konzentrierten Außenmediums durch eine verdünntere Lösung bilden, durchaus nicht diejenigen, welche sich bei Anwendung einer Membran von konstanten osmotischen Eigenschaften herstellen. Wenn wir sehen, wie der gesamte Stoffaustausch von dem jeweiligen Zustande eines lebenden reizempfindlichen und leicht Schädigungen ausgesetzten Organs abhängt, werden wir es auch verständlich finden, daß die Anpassungsfähigkeit von Algen an Salzlösungen höherer und niederer Konzentration nicht vorher zu bestimmen ist, und in jeder Hinsicht ein verwickelteres Problem darstellt. A. RICHTER²⁾ hat übrigens gezeigt, daß eine nicht geringe Anzahl von Süßwasseralgen: Cyanophyceen, Diatomeen und Chlorophyceen imstande ist, sich Kochsalzlösungen kleinerer und höherer Konzentration zu akkommodieren, darin zu wachsen und fortzupflanzen. Dabei erfolgen aber oft auffallende Gestaltänderungen als formative Reizwirkungen der gesteigerten Konzentration des äußeren Mediums. Höhere Algenformen sind im allgemeinen weniger zu diesen Anpassungen befähigt, als die niedriger organisierten Gruppen. Noch komplizierter wird die Sachlage, wenn wir an die Frage herantreten, worin die Schädigungen mariner Algen durch Aussüßen der Standortsgewässer oder bei Ersatz natürlichen Seewassers durch möglichst entsprechende Salzlösungen bestehen. Wie OLTMANN³⁾ dargelegt hat, ist es in der Natur der häufige Wechsel im Salzgehalte, welcher oft das Gedeihen der Algen behindert, und damit hängt es zusammen, daß in der Ostsee, woselbst der Salzgehalt weniger konstant ist, die Algen sich auf größere Tiefen zurückziehen, die weniger Wechsel im Salzgehalte erfahren, während dieselben Arten in der Nordsee bei gleichmäßigeren Bedingungen oberflächlich wachsen. Hier spielen nun nicht allein die osmotischen Reizwirkungen auf die Plasmahaut eine Rolle, sondern auch die für Algen noch wenig bekannten Reizwirkungen durch bestimmte Ionen, die sich zudem wahrscheinlich noch summieren oder gegenseitig aufheben können. Dies sind sämtlich Probleme, welche noch einer Bearbeitung harren.

1) A. NATHANSOHN, *Jahrb. wiss. Bot.*, Bd. XXXVIII, p. 241 (1903). —

2) A. RICHTER, *Flora* 1892, p. 4; K. TECHET, *Österr. Botau. Ztschr.* 1904. —

3) F. OLTMANN, *Sitz.-Ber. Berlin. Akad.*, Bd. X, p. 193 (1891). Über Anpassung der Algen an Salzlösungen ferner auch FAMINTZIN, *Mélang. biol.*, Tome VIII (1871), ferner die im folgenden zitierten Arbeiten von KLEBS, BENECKE, MOLISCH. A. ARTARI, *Jahrb. wiss. Bot.*, Bd. XL, p. 593 (1904).

Die Frage, welche Mineralstoffe die Algen unbedingt benötigen, und welche etwa durch andere in ihren Wirkungen ersetzt werden können, ist in neuerer Zeit erfolgreich durch mehrere Forscher in Angriff genommen worden. Gute Versuchsobjekte hat man in einer Reihe resistenter Süßwasser-algen, welche in wässrigen Nährlösungen leicht gedeihen, und voraussichtlich werden zur Lösung einzelner Fragen auch Agarkulturen mit Erfolg zu benutzen sein. Hier ist es meist nicht schwierig, mit Reinkulturen zu arbeiten. Gar nicht untersucht ist jedoch die Gesamtheit mariner Algen, bei denen die Schwierigkeiten, normale Kulturen zu erhalten, größtenteils noch nicht überwunden sind. Bezüglich der Bedeutung der Alkalimetallsalze für die Algen sind die Untersuchungen noch kaum abgeschlossen. MOLISCH¹⁾ kultivierte *Protococcus infusioformis* und *Stichococcus bacillaris* in möglichst kalifreien Nährlösungen und fand, daß man den Entgang des Kali in keiner Weise zu ersetzen vermag; die Kulturen gingen sämtlich ein. Natrium war unwirksam, Caesium verhinderte die Algen-entwicklung ganz, und auch Rubidium wie Lithium waren schädlich. Damit stimmen im wesentlichen auch die Erfahrungen anderer Experimentatoren überein. BOKORNY²⁾ beobachtete an *Spirogyra*-Zellen, welche an Kalimangel litten, auffällige Deformationen. KLEBS³⁾ hält auf Grund seiner Erfahrungen das Kali für unentbehrlich und unersetzlich, und auch BENECKE⁴⁾ wurde durch seine Versuchsergebnisse zur Annahme geführt, daß Kali unbedingt nötig sei. Nur einige Versuche mit Cyanophyceen lassen scheinbar die Möglichkeit offen, daß es Algen gibt, die keinen Unterschied zwischen Kali- und Natronsalzen machen; dies ist aber noch durch weitere Untersuchungen zu bestätigen. Während in älterer Zeit wohl allgemein angenommen wurde, daß Kalk für sämtliche Algen ein unentbehrlicher Nahrungsbestandteil sei, haben die wichtigen Feststellungen von MOLISCH⁵⁾ für eine Reihe niederer Algentypen: *Mikrothamnion Kützingianum*, *Stichococcus bacillaris*, *Protococcus*, *Ulothrix subtilis* ergeben, daß diese Organismen in absolut kalkfreien Nährlösungen völlig normal gedeihen. BENECKE konnte für *Hormidium nitens*, welches vielleicht mit der von MOLISCH als *Stichococcus bacillaris* angewendeten Algenform identisch ist, ebenso aber für *Chlamydomonas longistigma* und verschiedene *Protococcus*-formen dieses Resultat voll bestätigen. Auch WINOGRADSKY⁶⁾ hatte in seinen Untersuchungen über *Clostridium Pasteurianum* wahrscheinlich kalkfreie Algenkulturen in Händen gehabt. Aus der Beobachtung von A. MEYER⁷⁾, daß im Zellsafte der *Valonia utricularis* kein Kalk nachgewiesen werden kann, ist ein Rückschluß auf Entbehrlichkeit von Kalkverbindungen für diese Alge wohl noch nicht gestattet. Der Zellsaft gab 3,244 Proz. Trockenrückstand. Darin waren 0,118 MgSO_4 , 0,022 Kaliphosphat, 0,146 K_2SO_4 , 2,60 KCl , 0,12 NaCl , 0,238 organische Substanz. Das Meerwasser verhält sich zur Zellsaftkonzentration im Salpeterwert wie 3:2. Für *Spirogyra* und *Vaucheria* konnte jedoch MOLISCH diese Entbehrlichkeit der Darreichung von Kalk nicht konstatieren. Gleichzeitig berichtete auch BOKORNY⁸⁾, daß *Spirogyra*, *Zygnema*

1) H. MOLISCH, Sitz.-Ber. Wien. Akad., Bd. CV (I), p. 636 (1896). — 2) TH. BOKORNY, Biolog. Centr., Bd. XII, p. 321 (1892). — 3) G. KLEBS, Beding. d. Fortpflanz. b. einig. Pilzen u. Algen (1896). — 4) BENECKE, Bot. Ztg., 1898, Bd. I, p. 93. — 5) H. MOLISCH, Sitz.-Ber. Wien. Akad., Bd. CIV (I), p. 783 (1895); M. ADJAROF, Rech. exp. sur la Phys. de quelq. Algues vertes. Genève, 1905. — 6) WINOGRADSKY, Arch. scienc. biol. Pétersbourg, Tome III (1895). — 7) A. MEYER, Ber. bot. Ges., Bd. IX, p. 77 (1891). Vgl. auch A. HANSEN, Stoffbild. b. Meeresalgen; Mitteil. zoolog. Stat. Neapel, Bd. XI, p. 255 (1893). — 8) BOKORNY Bot. Centr., Bd. LXII, p. 1 (1895).

und *Mesocarpus* in kalkfreier Lösung eine Massenabnahme ihres Chlorophyllapparates eintreten lassen und eingehen. Ebenso bestätigten KLEBS und BENECKE die Notwendigkeit der Kalknahrung für die genannten höheren Algen. Nach MOLISCH kann Beigabe von Strontiumsalzen bei *Spirogyra* den Tod durch Kalkhunger wohl verzögern, aber nicht hindern. Auch LOEW¹⁾ hatte wohl diese Strontiumwirkung schon gesehen, und nach diesem Forscher sollen ebenso Barytsalze einige Zeit lang vertragen werden. Magnesiumsalze müssen nach den übereinstimmenden Angaben aller Forscher den Allgennährlösungen unbedingt zugesetzt werden. In Mg-freier Kultur war keine einzige Algenform zum Wachstum zu bringen. BOKORNY sah als Folge des Magnesiummangels bei Conjugaten eine Schrumpfung des Zellkerns eintreten. Nach BENECKE sieht man jedoch in vielen Fällen die Folgen des Magnesiummangels erst sehr spät in Erscheinung treten.

Eisen hält MOLISCH für einen unentbehrlichen Nahrungsbestandteil, von dem allerdings nur sehr kleine Mengen nötig sind. Wenn auch diese Ansicht aus manchen Gründen wahrscheinlich ist, so läßt sich doch ein bindender Beweis derzeit hier ebensowenig erbringen, wie bei den Pilzen. Die Aufnahme von Eisensalzen in die Zelle hat ferner BOKORNY²⁾ näher verfolgt. Sicher ist, daß Eisensalze auch bei verschiedenen Algen als chemische Wachstumsreize wirken; sowohl das zweiwertige, als das dreiwertige Fe-Ion ist wirksam. BENECKE sah diese Wirkungen nicht regelmäßig eintreten. ONO³⁾ fand bei *Hormidium nitens* die beste Wirkung von FeSO_4 bei 0,0005 Proz., aber auch über 0,0126 Proz. bedingte noch einen größeren Ernteertrag als in den Kontrollversuchen. Auch andere Schwermetallsalze entfalten analoge Reizwirkungen. Für Zinksulfat fand Ono die optimale Wirkung bei 0,00006 Proz. bis 0,0003 Proz.; auch Nickelvitriol und Cobaltsulfat waren Reizmittel. Hingegen wirkte CuSO_4 nur bei Pilzen, nicht aber bei Algen als Wachstumsreiz. HgCl_2 war nur giftig. Reizmittel scheinen auch Lithiumnitrat, Fluornatrium (0,00003 Proz.), Arsenite und Arsenate zu sein. Arsenite sind nach LOEW⁴⁾ giftiger als arsensaure Salze. Bor ist nach LOEW⁵⁾ nicht sehr giftig. Die Aufnahme von Silber in Algenzellen haben LOEW und BOKORNY⁶⁾ ausführlich nachgewiesen. Bei Darreichung sehr verdünnter und ganz schwach alkalischer Silberlösung wird in den Zellen fein verteiltes metallisches Silber niedergeschlagen. Den von den genannten Autoren an diese Erscheinung geknüpften weitgehenden Folgerungen vermag ich jedoch nicht beizutreten⁷⁾.

Phosphorsäure ist nicht, wie BOUILHAC⁸⁾ angegeben hatte, für niedere Algenformen erfolgreich mit Arsensäure zu ersetzen. Die Versuche von MOLISCH schließen diese Möglichkeit entschieden aus, und Phosphorsäure ist als ganz unentbehrlicher Nährstoff für alle Algenformen anzusehen. Fast gänzlich unbekannt ist die Resorption von Schwefelverbindungen durch Algen und deren Modalitäten. Man nimmt auf Grund der bisher erzielten (doch nicht näher zergliederten) Erfahrungen an, daß Sulfate für höhere Algen am günstigsten wirken. Ob dies allgemein gilt, weiß man aber nicht. Daß Schwefelverbindungen

1) O. LOEW, Flora 1892, p. 392. — 2) BOKORNY, Ber. bot. Ges., Bd. VII, p. 274 (1889). — 3) N. ONO, Journ. Coll. Scienc. Tokyo, Vol. XIII (I), p. 161 (1900). — 4) O. LOEW, Natürl. Syst. d. Giftwirk. (1893), p. 19. — 5) LOEW, Flora 1892, p. 374. — 6) LOEW u. BOKORNY, Bot. Centr., Bd. XXXVIII, p. 581 (1889); Bd. XXXIX, p. 369 (1889); Bd. XL, p. 161. — 7) PFEFFER, Flora 1889, p. 46. — 8) R. BOUILHAC, Compt. rend., Tome CXIX, p. 929 (1894).

ein unentbehrlicher Nahrungsbestandteil sind, dürfte kaum zu bezweifeln sein. Darreichung von Kieselsäure und Chlor ist nach MOLISCH und BENECKE entbehrlich für die bisher geprüften Arten. Über die Bedeutung von Jod und Brom für die Meeresalgen ist nichts bekannt. WYPLEL¹⁾ hat eine Reihe vergleichender Versuche über die Wirkung von halogenwasserstoffsäuren Salzen auf Algenzellen angestellt, welche von modernen physikochemischen und physiologischen Gesichtspunkten geleitet, wieder aufzunehmen wären.

Das Verhalten von Algen gegen verschiedene Konzentrationen freier H- und OH-Ionen haben MOLISCH und BENECKE näher behandelt. Das gut untersuchte *Hormidium nitens* wächst gleich freudig in schwach-saurer und schwachalkalischer Lösung. In den vor Lichtzutritt nicht geschützten Wasserkulturen von Landpflanzen, welche man, wie bekannt, bei schwach saurer Reaktion hält, kann man das Gedeihen ähnlicher Algenformen beobachten. *Spirogyra orbicularis* Ktztg. wird nach MIGULA²⁾ durch 0,05 Proz. freie Phosphorsäure zum Absterben gebracht. *Vaucheria repens* ist nach BENECKE leicht in saurer Nährlösung zu ziehen, während die nahe verwandte *V. fluitans* Klebs darin schnell abstirbt. Hier dürften manche unzureichend bekannte Anpassungsverhältnisse mitspielen. MOLISCH (l. c. 1896) hat mit Recht auf die Vorteile ganz schwach alkalischer Reaktion des Mediums hingewiesen, sowohl für Cyanophyceen wie für höhere Algen. Praktisch erreicht man die passende Konzentration an OH-Ionen durch Zusatz von K_2HPO_4 oder $CaCO_3$.

Dreiundsechzigstes Kapitel: Die Mineralstoffe von Pollenkörnern.

Hinsichtlich der Aschenstoffe schließen sich die Pollenzellen anderen reservestoffreichen Organen ziemlich genau an. Der Gesamtaschengehalt ist meist niedrig, die Asche reich an Phosphorsäure und Kali, auch Magnesia, arm aber an Kalk. Schon FOURCROY und VAUQUELIN³⁾ wiesen 1803 im Blütenstaub der Dattelpalme Phosphorsäure und Magnesium nach, desgleichen BRACONNOT⁴⁾ im Pollen von *Typha latifolia*.

Als Reinaschezahlen wurden gefunden für:

<i>Pinus silvestris</i>	3,3	Proz.	v. PLANTA, Landw. Versuchsstat., Bd. XXXII, p. 215 (1885).
„ „	5,5	„	K. KRESLING, Arch. Pharm., Bd. CCXXIX, p. 389 (1891); hiervon 2,5 Proz. mechanisch beigemengt.
<i>Cupressus fragrans</i>	3,70	„	A. H. CHURCH, Journ. of Bot., Vol. IV, p. 169 (1875).
<i>Corylus Avellana</i>	3,81	„	PLANTA, l. c. u. ibid., Vol. XXXI, p. 97 (1884).
<i>Beta vulgaris</i>	9,18 7,13	„ „	} A. STIFT, Bot. Centr., Bd. LXV, p. 43; Bd. LXXXVIII, p. 105 (1901).

1) M. WYPLEL, Jahresber. Realgymnas. Waidhofen a. d. Thaya, 1893; Bot. Centr., Bd. CXII, p. 216 (1895). — 2) MIGULA, Dissert. Breslau, 1889; O. LOEW, Pflüg. Arch., 1893, p. 112. — 3) FOURCROY u. VAUQUELIN, Gilberts Ann., Bd. XV, p. 298 (1803). — 4) H. BRACONNOT, Ann. chim. phys. (2), Tome XLII, p. 91 (1829).

Die Asche des Kieferpollens enthält nach PRZYBYTEK und FAMINTZIN ¹⁾:

35,23 Proz.	K ₂ O	5,3	Proz.	Fe ₂ O ₃ und Al ₂ O ₃
3,62	„ Na ₂ O	29,86	„	P ₂ O ₅
7,00	„ MgO	14,83	„	SO ₃
0,88	„ CaO	0,99	„	Cl und eine Spur Mangan.

Die Zahlen in Prozenten der Reinasche angegeben. Die Asche ist demnach zusammengesetzt wie diejenige eines typischen Speicherorganes.

Vierundsechzigstes Kapitel: Die Mineralstoffe von Früchten.

Der Einfluß, welchen die Befruchtung der Samenanlagen auf die Weiterentwicklung der Karpelle nimmt, äußert sich in sehr verschiedener Weise. In vielen Fällen hat er nur zur Folge, daß sich die Karpelle bis zu einem bestimmten Grade durch Wachstum vergrößern, und hierbei ihren normalen Entwicklungsgang als grünes, Kohlensäure assimilierendes Organ vollenden und zur Zeit der Samenreife einfach vertrocknen. So entstehen die Mehrzahl der Kapsel Früchte, die Hülsen der Leguminosen, die Schoten der Cruciferen etc. Die Karpelle erfüllen hier die Funktion eines Schutzorganes und dienen als assimilierendes Organ. Biochemisch kann man kaum Unterschiede von anderen Assimilationsorganen statuieren, und deswegen kann die Gruppe solcher Früchte als „assimilierende“ vom Standpunkte der Stoffwechselphysiologie aus bezeichnet werden. In anderen Fällen hat der Befruchtungsreiz hinsichtlich der Weiterentwicklung der Karpelle zur Folge, daß das Gewebe derselben sehr massive, harte Zellwände ausbildet, holzig wird, sklerosiert. Die Zellen sterben bald ab und die Schale der reifen Frucht besteht aus einem aus toten Zellen mit stark verdickten Zellwänden zusammengesetzten Schutzorgan. Die Sklerosierung kann aber auch, wie bei den Steinfrüchten, nur bestimmte Gewebekomplexe der Karpelle betreffen. Hier tritt die Funktion als Assimilationsorgan bald in den Hintergrund und die Bedeutung als Schutzorgan ist hier die hervorragendste. Dies die Gruppe der „sklerosierten Früchte“. Eine dritte Gruppe von Früchten weicht in ihrem Stoffwechsel von den erwähnten beiden Gruppen bedeutend ab. Das Gewebe der Karpelle ist wie bei den assimilierenden Früchten den größten Teil der Lebenszeit als Kohlensäure assimilierendes Gewebe tätig, vermehrt jedoch im Laufe der Zeit, besonders in den Endstadien der Reife, beträchtlich seinen Gehalt an Zucker, seltener tritt Fett als Speichermaterial auf, und die reifen Früchte stellen fleischige zuckerreiche Organe dar: „Speicherfrüchte“. Das gespeicherte Material strömt zum großen Teile den reifenden Früchten aus den Laubblättern zu und wird zum Teil auch autochthon formiert. Bei der Banane sehen wir die unreifen Früchte äußerst reich an Stärke, welche schließlich verschwindet und einem reichlichen Vorrat an Zucker Platz macht. Bei der Olive tritt in den unreifen Früchten Mannit in großen Mengen auf, welcher in den späteren Stadien verschwindet und an dessen Stelle fettes Öl tritt. Diese

¹⁾ S. PRZYBYTEK u. FAMINTZIN, Journ. russ. physikal.-chem. Ges., 1885, Bd. I, p. 371; Ber. chem. Ges., Bd. XIX, p. 32 (1886).

Verhältnisse haben an verschiedenen Stellen des Buches ihre Würdigung gefunden und müssen nun auch hinsichtlich der Aschenstoffe eingehende Berücksichtigung erfahren. Die biochemische Bedeutung der so reichlichen Zuckerspeicherung in Früchten ist ziemlich unklar, und wir können nur einzelne biologische Momente, wie die Anlockung von Tieren im Dienste der Samenverbreitung, hierbei als mitwirkend erkennen, ohne ein Bild vom ganzen Zusammenhang dieser weit verbreiteten und wichtigen Lebenserscheinungen zu erhalten.

Assimilierende Früchte. Wie in Laubblättern, so pflegt auch in assimilierenden Früchten der Gehalt an Mineralstoffen ein ziemlich hoher zu sein. Aus dem vorhandenen Analysenmaterial seien folgende Zahlen hervorgehoben:

	Rein- asche	Kali	Na- tron	Kalk	Mag- nesia	Eisen	P ₂ O ₅	SO ₃	SiO ₂	Cl
Elettaria Cardamomum ¹⁾	4,19	10,42	20,43	13,33	4,52	0,51	6,00	12,66	24,81	2,54
Piper nigrum ²⁾	.	5,10	.	35,12	9,54	2,22	29,34	3,24	.	.
„ longum ³⁾	7,15
Humulus Lupulus ⁴⁾	6,42	33,14	1,18	12,45	6,14	1,01	29,2	3,72	12,14	1,00
Ulicium anisatum ⁵⁾	2,16
„ religiosum ⁶⁾	2,02
Anamirta cocculus ⁶⁾	5,20
Cerantonia siliqua	2,30	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Gleditschia glabra	3,00	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Medicago lupulina ⁶⁾	13,44	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Rhamnus cathartica ⁶⁾	2,80	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Vicia Faba	5,06	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Lupinus luteus	2,16	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Aesculus Hippocastan.	5,50	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Hibiscus esculentus ⁷⁾	1,41	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Coriandrum sativum ⁸⁾	4,76	35,16	1,28	22,10	12,21	1,18	18,55	6,54	1,03	2,51
Foeniculum officinale ⁸⁾	7,09	31,96	2,38	19,54	14,03	2,12	16,47	9,98	0,87	3,41
Anethum graveolens ⁸⁾	6,31	31,61	2,11	26,51	7,45	1,96	17,32	6,72	2,50	4,88
Carum carvi ⁹⁾	5,33	26,31	6,54	18,04	8,27	3,57	24,29	5,39	4,98	3,10
Dipsacus Fullonum ⁹⁾	4,20	32,22	6,67	39,12	5,08	1,32	4,64	6,67	1,99	Spur
Capsicum annum ¹⁰⁾	4,85	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Der Kali- und Kalkgehalt pflegt wie bei den Laubblättern hoch zu sein.

Die Veränderungen der Mineralstoffe während der Reife assimilierender Früchte sind noch nicht in genügender Zahl von analytischen Untersuchungen festgestellt worden. WOLFF¹¹⁾ fand bei der Analyse der Fruchtschale von Aesculus Hippocastanum:

	Asche	Kali	Kalk	Magnesia	Phos- phors.	Schwe- fels.	Kiesel- säure	Chlor
im unreifen Zustande	3,70	58,77	9,93	2,24	20,83	3,66	0,76	4,77
im reifen Zustande	5,50	75,91	8,81	1,14	5,28	1,01	0,57	9,72

Sklerosierte Früchte haben im reifen Zustande einen Aschengehalt und eine Zusammensetzung ihrer Asche, welche an die Verhältnisse des Holzkörpers des Stammes erinnern. Der Aschengehalt ist rela-

1) YARDLEY, Chem. News, 1899, p. 122. — 2) RÖTTGER, Jahresber. Agrik.-Chem., 1885, p. 107. — 3) A. WANGERIN, Chem. Centr., 1903, Bd. II, p. 214. — 4) F. FARSKY, Centr. Agrik.-Chem., Bd. XI, p. 427 (1882). — 5) WARNECKE, Pharm. Ztg., 1886, p. 536. — 6) A. PETERMANN, Centr. Agrik.-Chem., 1888, p. 430. — 7) A. ZEGA, Bot. Centr., Bd. LXXXVII, p. 292 (1901). — 8) E. v. WOLFF, Centr. Agrik.-Chem., 1880, p. 382. — 9) SESTINI, Just bot. Jahresber., 1888, Bd. I, p. 58. — 10) B. BIRTÓ, Just bot. Jahresber., 1892, Bd. I, p. 433. — 11) E. WOLFF, Journ. prakt. Chem., Bd. XLIV, p. 385 (1848).

tiv klein und die Asche weist einen ansehnlichen Gehalt an Kalk auf. Auch Eisen, Kieselsäure sind mitunter reichlich zugegen.

Analysenbeispiele:

	Asche	Kali	Na- tron	Kalk	Mag- nesia	Eisen	Phos- phor- säure	Schwe- fels.	Kiesel- säure
<i>Prunus domestica</i> , Steinschale	0,26	21,69	7,69	28,06	3,77	2,32	27,29	6,61	2,57
<i>Fagus silvatica</i>	1,42	1,32	24,44	49,57	3,50	0,98	2,17	1,81	2,94
<i>Olea europaea</i> , Steinkern	1,84	60,1	6,60	7,45	0,37	0,81	16,74	3,27	—
<i>Juglans regia</i>	—	23,1	2,74	30,57	4,13	5,34	4,73	14,96	14,43
<i>Alnus incana</i>	2,58	32,33	2,33	34,44	7,74	2,11	16,17	2,20	1,83
„ <i>glutinosa</i>	1,71	28,98	1,07	29,28	11,68	4,72	14,07	4,00	5,38
<i>Trapa natans</i>	1,24	—	—	—	—	—	—	—	—

Speicherfrüchte haben in Quantität und Zusammensetzung der Asche, welche in den meisten Fällen reich an Kali und Phosphorsäure, aber arm an Kalk ist, Ähnlichkeit mit den Samennährgeweben. Über die Menge der gesamten vorhandenen Aschenstoffe mögen nachfolgende Zahlenwerte Aufschluß geben.

	Proz. Asche
<i>Morus alba</i> , Beerensaft	11,28
<i>Phoenix dactylifera</i> , Fruchtfleisch	2,24 Jahresber., Agr.-Chem. 1895, p. 377.
<i>Ficus carica</i>	2,86
<i>Ribes Grossularia</i>	3,39
<i>Pirus Malus</i> im Mittel	0,31
„ <i>communis</i> im Mittel	0,31 KÖNIG, Centr. Agrik.-Chem. 1880,
<i>Prunus domestica</i> „ „	0,71 p. 239.
„ <i>Cerasus</i>	2,20
„ <i>spinosa</i>	1,58
<i>Mespilus germanica</i>	3,27 BERSCH. Ldw. Versuchst., Bd. XLIV,
<i>Fragaria vesca</i>	3,40 p. 471 (1895).
<i>Rubus Idaeus</i>	0,56 SEYFFERT, Just. bot. Jahresb. 1879,
<i>Vitis vinifera</i>	1,21 Bd. I, p. 342.
<i>Opuntia vulgaris</i>	1,76 LIGHT, ibid. 1885, Bd. I, p. 84.
„ <i>brasilienensis</i>	1,43 HAMLET, ibid. 1890, Bd. I, p. 91.
<i>Citrus Aurantium</i>	3,08
<i>Vaccinium Vitis Idaea</i>	0,15
„ <i>Myrtillus</i>	2,87 BORGGREVE, ibid. 1886, Bd. I, p. 146.
<i>Olea europaea</i>	2,30
<i>Solanum Lycopersicum</i> , Schale	0,03
„ „ Fleisch	0,97 BRIOSI und GIGLI.
„ <i>carolinense</i>	6,55 KRAUSS, Amer. Journ. pharm., 1891,
<i>Lonicera Xylosteum</i>	6,62 p. 65.
<i>Cucurbita Pepo</i> , Fleisch	0,63 — 1,53 STORER u. LEWIS, Centr. Agrik.-
„ „ Rinde	1,02 — 1,50 Chem., 1879, p. 41.

Weitere Zahlen, zugleich mit Angaben über die prozentische Zusammensetzung der Asche von fleischigen Früchten bringt die nachstehende Tabelle¹⁾.

1) Lit. hierzu: WOLFF, Aschenanalysen; RICCIARDI, Just bot. Jahresber., 1885, Bd. I, p. 83 (Musa); MUNRO, ibid., 1885, Bd. I, p. 79 (Fragaria); COLBY, ibid., 1894, Bd. I, p. 392 (Prunus); HILGER, Landw. Versuchstat., Bd. XXIII, p. 451 (1879) (Vitis); BORGGREVE, Just, 1886, Bd. I, p. 146 (Vaccinium); WITTMANN, Chem. Centr., 1904, Bd. I, p. 820 (Rosa).

	Asche	Kali	Natron	Kalk	Magnesia	Eisen	P ₂ O ₅	SO ₃	SiO ₂	Cl
Ananas sativus	0,95	45,23	6,75	6,13	9,79	—	23,18	3,06	5,77	Spur
Musa sapientum	·	28,36	26,27	18,91	9,21	1,46	1,30	6,75	5,93	2,69
Ficus Carica	·	32,23	19,63	24,57	—	—	13,47	7,12	2,34	0,83
Morus alba	·	49,97	9,02	12,15	8,80	1,55	5,46	·	4,02	10,75
Ribes rubrum	0,41	49,67	·	19,76	6,49	1,26	22,82	·	·	·
„ Grossularia	·	38,65	9,92	12,20	5,85	4,56	19,68	5,89	2,58	0,75
Rosa canina	2,43	23,53	2,40	26,78	7,73	0,52	9,37	3,65	0,67	0,30
Rubus fruticosus	·	51,62	·	17,22	5,30	1,42	24,63	·	·	·
Fragaria vesca	0,43	41,40	1,29	12,21	2,93	·	11,70	3,88	·	·
Prunus cerasus	·	51,85	2,19	7,47	5,46	1,98	15,97	5,09	9,04	1,35
„ domestica	·	54,59	9,05	4,86	4,69	2,54	17,70	3,23	3,15	0,38
„ spinosa	·	45,98	5,66	12,65	8,17	1,19	13,83	2,37	9,22	0,40
„ Armeniaca	·	59,36	—	—	—	—	13,09	—	—	—
Pirus Malus	·	35,68	26,09	4,08	8,75	1,40	13,53	6,09	4,32	·
„ communis	·	54,69	8,52	7,98	5,22	1,04	15,20	5,69	1,49	·
Citrus Aurantium	·	36,42	13,47	24,52	8,06	0,46	11,07	3,74	0,44	2,35
Vitis vinifera	1,52	33,04	·	8,55	2,61	1,04	21,08	4,54	1,00	·
„ „	1,14	34,67	·	11,00	1,42	0,45	19,72	4,19	0,45	·
„ „	2,36	48,46	·	7,33	3,75	0,10	7,36	4,89	1,71	·
Olea europaea	·	81,93	7,53	7,45	0,18	0,72	1,33	0,05	0,65	0,16
Vaccinium Myrtillus	·	57,11	5,16	7,96	6,11	1,12	17,38	3,11	0,59	—

Über Vorkommen kleiner Mengen von Borsäure in verschiedenen Obstsorten hat HOTTER¹⁾ Mitteilung gemacht.

Nach Versuchen von VILLE²⁾ scheint Bespritzen junger Äpfel und Birnen mit 2 Proz. Eisenvitriollösung frühere Reife und bedeutendere Fruchtgröße hervorzurufen, also einen chemischen Wachstumsreiz zu bilden. Sehr zweifelhaft sind die Angaben von JENSCH³⁾, wonach reichliche Aufnahme von CaCl₂ bei Rubus Idaeus Ausbildung größerer Früchte hervorgerufen hätte.

Während der Fruchtreife nimmt der Gesamtaschengehalt ab, ähnlich wie es bei der Samenreife geschieht. So fand OMEIS⁴⁾ bei Heidelbeeren

	am 9. Juni	25. Juni	7. Juli	12. Juli
	Beeren grün	Beginn der Rotfärbung	Rote Früchte	Übergang in Blau
Asche in der Trockensubstanz	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.
	0,72	0,74	0,52	0,54
				0,38

Instruktiv sind die Untersuchungen von NEUBAUER⁵⁾ und AMTHOR⁶⁾ an reifenden Traubenbeeren, in denen außer der Abnahme an Gesamtasche im prozentischen Verhältnisse der Trockensubstanz die Zunahme des prozentischen Phosphorsäuregehaltes in der Asche deutlich hervortritt. Nach Analysen von AMTHOR enthielten 100 g Most:

	am 10. August (beginnende Reife und Weichwerden der Beeren)	22. August (fast völlige Reife)	4. September (gänzliche Reife)
Phosphorsäure	0,0740	0,0656	0,0520
Gesamtasche	0,7104	0,6240	0,5100
Verhältnis P ₂ O ₅ : Asche	1 : 9,60	1 : 9,51	1 : 9,80

1) E. HOTTER, Chem. Centr., 1895, Bd. I, p. 393. — 2) A. VILLE, Just bot. Jahresber., 1888, Bd. I, p. 14. — 3) JENSCH, Zeitschr. angew. Chem., 1894, p. 111. — 4) TH. OMEIS, Just bot. Jahresber., 1889, Bd. I, p. 30. — 5) C. NEUBAUER, Annal. Önolog., Bd. IV, p. 490 (1876). — 6) C. AMTHOR, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. VI, p. 227 (1882).

AMTHOR ¹⁾ lieferte weitere Angaben über die Verhältnisse der Aschenstoffe während der Reifung von Kirschen und Johannisbeeren. Die Änderungen des Aschengehaltes in Prozenten der Trockensubstanz während des Reifens der Kirschen gehen aus der nachstehenden Tabelle hervor:

Asche in	am	19. V.	23. V.	27. V.	31. V.	4. VI.	13. VI.	20. VI.	23. VI.	29. VI.
Stielen		5,57	4,96	5,89	5,68	6,70	6,45	6,14	6,36	6,43
Kirschen		4,31	4,83	3,89	3,80	4,04	3,59	3,10	—	2,95
Kernen		6,13	6,12	6,87	7,44	6,80	5,17	3,94	3,67	3,41
Fleisch + Steinschale		4,43	4,33	3,82	3,63	3,86	3,47	2,96	—	2,9
Steinschale		—	—	—	—	—	—	0,18	0,21	0,17

In ähnlichem Gange nimmt der Prozentsatz der Asche in den Früchten an Phosphorsäure zu.

Für Johannisbeeren ergab sich in Prozenten der Trockensubstanz:

	an	am	3. VI.	11. VI.	23. VI.	13. VII.	7. VIII.
Asche		4,77	4,72	4,52	4,4	4,07	
P ₂ O ₅		1,12	1,08	0,96	0,89	0,88	
SO ₃		0,15	0,198	0,24	0,17	0,18	

Dabei nahm die Trockensubstanz bei Kirschen in folgendem Verhältnisse zu:

in	am	19. V.	23. V.	27. V.	31. V.	4. VI.	13. VI.	20. VI.	23. VI.	29. VI.
Kirschen	12,13	13,37	16,0	20,02	23,78	21,76	16,08	—	16,55	
Kerne	8,13	7,81	8,0	8,96	13,38	20,09	42,83	49,25	60,45	
Fleisch +										
Steinschale	13,61	15,16	18,39	21,6	24,03	22,54	15,52	—	15,19	
Steinschale	—	—	—	—	—	—	—	86,33	87,42	

Bei Johannisbeeren Trockensubstanzprozente:

3. VI.	11. VI.	23. VI.	13. VII.	7. VIII.
13,31	13,2	13,0	13,18	15,43

Fünfundsechzigstes Kapitel: Der Mineralstoffwechsel der Wurzeln.

§ 1.

Allgemeines. Die in den Wurzelgeweben vorkommenden Aschenstoffe.

Von den ersten Jugendstadien an bis zur gänzlichen Einstellung der weiteren Entwicklung durchlaufen die Wurzeln der Phanerogamen eine Reihe von Lebensperioden, die sowohl scharf morphologisch charakterisiert sind, als auch gleichzeitig wichtige Funktionsänderungen be-

¹⁾ AMTHOR, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. VII, p. 197 (1883).

deuten. An dem vollentwickelten Wurzelsystem lassen sich alle diese Epochen im Leben der Wurzel in den verschiedenen Teilen der Wurzeläste gleichzeitig beobachten. Die Wurzelspitze mit ihren embryonalen Geweben ist Sitz der Wahrnehmung für die verschiedenen Richtungsreize, welche Schwerkraft, Feuchtigkeit, auch etwa einseitig einfallendes Licht, mechanische Reizung auf die Wurzel ausüben. Mit Erreichung der nächstälteren Stadien, welche den Kulminationspunkt des Längenwachstums bedeuten und die vorderen 4—5 mm der Wurzeln einzunehmen pflegen, tritt die Wurzel aus dem Stadium des reizperzeptorischen Organs in das folgende Stadium, die Wachstumsperiode. Die Wurzelspitze hat überdies als wichtige Funktion die Ausbildung der Wurzelhaube, deren äußersten Zellen sich fortdauernd abschülfernd den Kanal, in welchem sich die Wurzel zwischen den Bodenpartikelchen fortschiebt, mit einer schlüpfrigen Auskleidung versehen und daher als Gleitmechanismus dienen. Die Wachstumszone ist bei den Wurzeln relativ stark vorgeschoben und auf eine sehr kurze Strecke zusammengedrängt, wodurch die Wirkung und Kraft beim Vordringen im Boden vorteilhaft zum Angriff kommt. In ihren zwei ersten Lebensstadien haben die Wurzelgewebe noch wenig mit der den Wurzeln obliegenden Ernährungsfunktion, der Resorption des Bodenwassers mit den darin gelösten Mineralstoffen, zu tun. Erst die dritte Periode, welche mit der Entwicklung der Wurzelhaare einsetzt, ist als „Resorptionsperiode“ charakterisiert. Durch die Ausbildung der zahlreichen Wurzelhaare, welche sich an die Bodenteilchen eng anschmiegend und diese umschließend, die Wurzel im Boden fest verankern und die nötige große Oberfläche zur ausgiebigen Resorptionstätigkeit schaffen, ist das Organ nun imstande, der Ernährungstätigkeit in erster Linie zu dienen. An den Wurzelästen nimmt diese Strecke mit ihrem dichten Haarkleide mehrere Centimeter der Längenausdehnung der Wurzeln ein. Weiterhin sterben die Haare successive ab, die Epidermiszellen werden durch eine schützende Korkschicht ersetzt, die Wurzel tritt in ein Stadium des Dickenwachstums ein und hört auf, als resorbierendes Organ tätig zu sein: sie dient fortan als Organ der Wasserleitung und vermittelt in dieser vierten und letzten Periode ihres Lebens die Leitung der aufgenommenen verdünnten Bodenzulösung gegen den Stamm hin, und versorgt andererseits die jüngeren Wurzelteile durch die in den oberirdischen Teilen gebildeten nach abwärts zu leitenden Baustoffe. Selbstverständlich drückt sich in der Zusammensetzung der Asche jüngerer und älterer Wurzelpartien bis zu einem gewissen Grade die fortschreitende Umbildung der Gewebe aus. Die jüngsten Teile entsprechen in ihrem Reichtum an Kali und Phosphorsäure dem Charakter protoplasma-reicher Organe, während die älteren Teile höheren Aschengehalt aufweisen und den Kalkgehalt der Asche bedeutend ansteigen lassen. Spezifische Eigenheiten in der Menge und Zusammensetzung der Wurzelasche lassen sich weiter nicht feststellen.

Dies läßt sich ohne weiteres den vorliegenden Analysen jüngerer und älterer Wurzeln entnehmen. In methodischer Hinsicht ist zu bemerken, daß es unmöglich ist, Bodenwurzeln von den anhaftenden Erdbestandteilen so weit zu befreien, als daß nicht ein sehr erheblicher Teil der Asche aus Kieselsäure bestände. Wasserkulturen liefern hingegen das Material in beliebiger Reinheit.

Analysenbeispiele:

	Asche	Kali	Na- tron	Kalk	MgO	Eisen	Phos- phors.	SO ₃	SiO ₂	Cl
<i>Avena sativa</i> in Wasserkultur [BEYER, Landw. Versuchst., Bd. XI, p. 262 (1869)]	6,21	22,85	10,67	15,15	7,20	3,12	11,84	7,61	9,15	.
<i>Zea Mays</i> in Wasserkultur (WOLFF, Landw. Versuchst., Bd. VIII, p. 189)	10,14	35,0	.	13,0	1,8	5,2	23,5	10,1	1,9	13,1
<i>Secale cereale</i> , Wurzelsystem (WOLFF, Aschenanalysen, Bd. I, p. 16)	8. Mai	14,78	10,52	2,95	11,32	5,65	.	6,93	4,38	57,06
	15. "	10,46	13,15	4,20	12,27	6,32	.	12,52	7,09	43,91
	28. "	14,23	10,67	4,51	8,76	4,92	.	6,08	7,42	57,63
	10. Juli	13,78	7,88	7,88	11,86	6,16	.	6,53	3,70	62,64
<i>Hordeum vulgare</i> , Wurzelsyst. [FITTBOGEN, Land. Versuchst., Bd. XIII, p. 81 (1871)]	22. Mai	24,57	11,48	5,91	32,53	5,37	2,64	9,82	0,71	29,43
	2. Juni	9,45	9,51	6,56	37,25	4,15	2,46	9,24	0,66	29,72
	16. "	6,73	9,47	7,52	35,37	2,80	2,79	7,7	0,43	32,33
	24. "	6,80	8,49	5,66	32,64	2,08	4,24	5,19	0,76	38,15
	16. Juli	6,89	5,12	5,68	41,92	2,15	4,88	5,03	0,65	31,44
<i>Fagopyrum</i> , Wasserkultur [NEBBE, L. Vst., Bd. XIII, p. 321 (1871)]	6,84	17,07	1,44	15,83	3,62	28,98	26,69	1,2	.	6,67
<i>Pisum sativum</i> [WEBER, ib., Bd. XVIII, p. 18 (1875)]	14,27	37,2	1,43	17,01	11,37	1,18	13,78	16,23	1,80	.
<i>Trifolium pratense</i> (WOLFF, Bd. I, p. 67)	8,41	10,42	7,17	17,45	5,71	4,23	10,92	6,85	36,25	1,36
	13. Mai	11,64	17,37	3,96	13,53	10,83	.	6,83	16,23	28,42
	28. "	9,46	14,79	3,78	14,71	11,39	.	8,87	15,78	29,27
	5. Juni	9,99	16,35	5,01	15,56	6,41	.	9,94	14,30	31,3
	15. Juli	9,09	10,51	9,34	16,61	5,38	.	13,00	12,95	30,93
<i>Primula farinosa</i> (WOLFF, Bd. I, p. 143)	8,37	2,51	21,1	25,86	4,79	1,24	3,87	2,69	30,16	3,57
<i>Dianthus caryophyllus</i>	5,64	23,33	1,16	45,26	4,43	3,83	11,22	2,59	5,34	0,36
<i>Rosa centifolia</i> [Alte Wurzeln: ANDREASCH, Journ. prakt. Ch., Bd. XVIII, p. 204 (1879)]	2,04	13,45	4,20	40,88	7,15	2,86	29,14	1,95	0,21	0,21

Hedera Helix, alte Wurzel, enthielt in einer von BLOCK¹⁾ ausgeführten Analyse 6,34 Proz. Asche. Hiervon war 8,413 K₂O, 0,413 Na₂O, 42,746 CaO, 2,445 MgO, 0,546 Fe₂O₃, 0,094 Mn₂O₄, 0,371 Al₂O₃, 0,575 HCl, 1,915 SO₃ und 3,458 P₂O₅.

Aschenanalysen von *Lupinus* wurzelknöllchen (Wasserkultur) führte TROSCHEKE²⁾ aus. Er fand in den Knöllchen 7,51 Proz., in den Wurzeln selbst 4,07 Proz. der Trockensubstanz an Mineralstoffen. Im Vereine mit dem hohen Rohproteingehalt der Knöllchen (45,31 Proz. zu 7,06 Proz. in den Wurzeln) und Eiweißgehalt (31,59 Proz. in Knöllchen; 5,02 Proz. in Wurzeln) ist der hohe Gehalt an Phosphorsäure, der höhere Kaligehalt, der geringere Kalkgehalt in den Knöllchen von Wichtigkeit.

	Kali	Natron	Kalk	Magnesia	Eisen	Phosphor- säure	Schwefel- säure	Kiesel- säure	Chlor	Mangan
Knöllchen	16,90	25,87	10,03	10,82	1,82	16,19	11,74	3,11	4,45	0,69
Wurzeln	12,80	24,11	11,23	11,61	0,34	8,84	24,27	3,28	3,48	0,68

Wieviel hiervon auf Rechnung der Bakterienleiber in den Knöllchen zu setzen ist, bleibt unbestimmt.

1) H. BLOCK, Arch. Pharm., Bd. CCXXVI, p. 953 (1888). — 2) TROSCHEKE, Just bot. Jahresber., 1884, Bd. I, p. 60.

§ 2.

**Die Resorption von Mineralstoffen durch die Wurzeln.
Allgemeine Erfahrungen.**

Es gehört unter die Reihe der unvergänglichen Verdienste von TH. DE SAUSSURE¹⁾, volle Klarheit darin geschaffen zu haben, daß für die Ernährung der Landpflanzen keine andere Quelle der Mineralstoffzufuhr besteht, als die Vorräte, welche im Boden geboten sind, und welche von den Wurzeln aufgenommen und zugeführt werden; daß aber auch alle in den Pflanzen vorhandenen unverbrennlichen Bestandteile aus dem Erdsubstrate stammen und man keine anderen Aschenstoffe in den Pflanzen findet, als diejenigen, welche dem Boden entnommen werden konnten. SAUSSURE war wohl der erste Forscher, welcher mit Nachdruck die Mineralstoffe als lebensnotwendige Bestandteile des Pflanzenkörpers bezeichnete. SAUSSURE erkannte schließlich auch, daß die Pflanze als lebender Organismus eine ihrem Bedürfnis entsprechende quantitative Auswahl unter den Aschenstoffen des Bodens trifft, und dieselben in einem anderen Verhältnisse aufnimmt, als sie in der Bodenlösung enthalten sind.

Unserer historischen Einleitung ist zu entnehmen, wie langsam sich die Erkenntnis Bahn brach, daß keiner der in den Aschenstoffverbindungen in der Pflanze enthaltenen Grundstoffe durch die Lebensfähigkeit der Pflanzen erst entsteht. Durch die Schwierigkeit des Nachweises minimaler Mineralstoffquantitäten war es bedingt, daß immer wieder der schon VAN HELMONT unterlaufene Irrtum geschah, reines Wasser als geeignete Pflanzennahrung anzusehen. 1746 meinte BONNET²⁾ aus seinen in Moos und Schwämmen gehaltenen Kulturen letzteren Schluß ziehen zu dürfen, noch 1799 hielt CRELL³⁾ reines Wasser für ausreichend zur Pflanzenernährung, und selbst 1820 befaßt sich MAC NAB⁴⁾ mit der auffälligen Erscheinung des Wachstums von *Ficus australis* ohne Erde in freier Luft durch 8 Monate hindurch. Die Forschungen SAUSSURES hatten so wenig raschen Einfluß, daß wir noch 1818 einen hervorragenden Forscher, wie DÖBEREINER⁵⁾, die Entstehung des Kali in der Pflanze unentschieden gelten lassen sehen, und später MOLLERAT⁶⁾ direkt von Kaliproduktion in den Kartoffelknollen sprechen hören. Den definitiven Abschluß dieser unsicheren Vorstellungen, die SAUSSURE mit dem Traum der Alchymisten, Gold zu erzeugen, treffend verglich, bedenten erst die viel erwähnten klassischen Experimente von WIEGMANN und POLSTORFF⁷⁾, welche so glücklich waren, durch schlagende Argumente die Überzeugung von dem Ursprunge der Aschenstoffe aus dem Boden in den weitesten Kreisen für immer zu begründen, was SAUSSURE leider noch nicht gelungen war. WIEGMANN und POLSTORFF ließen 28 *Lepidium*-

1) SAUSSURE, Über den Einfluß des Bodens auf die Bestandteile der Pflanzen, *Gilb. Ann.*, Bd. VI, p. 459 (1800). Chem. Untersuch. über die Vegetat., Ostwalds Klassiker. No. 16, p. 44 (1804). — 2) BONNET, *Mémoire. pres.*, Tome I, p. 420 (1746); *Crells Neuest. chem. Arch.*, Bd. I, p. 66 (1798). — 3) CRELL, *Crells Ann.*, 1799, Bd. I, p. 110. — 4) MAC NAB, *Ann. chim. phys.* (2), Tome XV, p. 87 (1820). — 5) DÖBEREINER, *Schweig. Journ.*, Bd. XXIII, p. 79 (1818). — 6) J. B. MOLLERAT, *Ann. chim. phys.* (2), Tome XXVIII, p. 165 (1825); ferner BRACONNOT, *Ann. de Chim.*, Tom. LXI, p. 187 (1807). Noch 1837 zeigte PELLETIER [Berzelius' Jahresber., Bd. XVIII, p. 247 (1839)], wie wenig manche Forscher von der richtigen Ansicht durchdrungen waren. — 7) A. F. WIEGMANN u. L. POLSTORFF, Über die organischen Bestandteile d. Pflanzen, Braunschweig, 1842.

samen in zerschnittenem feinen Platindraht keimen, hielten die Kultur mit destilliertem Wasser feucht und sorgten für reines O- und N-Gemisch mit CO₂-Zusatz als Atmosphäre. Die Pflänzchen starben nach 26-tägigem Wachstum ab und enthielten 0,0025 g Asche: genau soviel wie 28 reife gute *Lepidiumsamen*. Weniger genaue Resultate lieferten Versuche mit Sand, der ausgeglüht und mit Königswasser gewaschen worden war: doch konnte hier leicht gezeigt werden, daß Begießen mit Mineralsalzlösungen die Pflanzen in diesem Substrate zu freudigem Gedeihen brachte, während Begießen mit destilliertem Wasser nur sehr kümmerliches Wachstum unterhalten konnte. Damit war aber auch der seit Anfang des 19. Jahrhunderts im Verein mit der unzureichenden Beurteilung der Bedeutung der Kohlensäureassimilation so verbreiteten Ansicht von der Aufnahme organischer Stoffe aus Boden und Dünger durch die Wurzeln, der „Humustheorie“, das endgültige Urteil gesprochen, und gezeigt, daß der gesamte Kohlenstoffbedarf der grünen Pflanzen im Sinne der SAUSSURESchen Anschauungen aus der Kohlensäure der Luft gedeckt werden muß. Nicht allein durch die von SENEHIER und HASSENFRATZ geteilte Ansicht, daß die Kohlensäurezufuhr zu den assimilierenden Blättern durch die Gefäßbahnen aus den Wurzeln und aus dem Boden erfolgt, sondern auch durch die Unkenntnis von der Notwendigkeit der Mineralstoffe für das Leben der Pflanze, war die Meinung, daß die organischen Stoffe des Bodens als Hauptquelle der Pflanzennahrung anzusehen sei, so lange gestützt worden. CHAPTAL¹⁾ sagte noch 1825: „que les sels sont pour les plantes ce que les épicerics et le sel marin sont pour l'estomac de l'homme“, obwohl schon 20 Jahre zuvor SAUSSURE gezeigt hatte, daß es sich in den Aschenstoffen um unentbehrliche Nahrungsbestandteile, und nicht um entbehrliche Reizmittel, „Gewürze“, handelt. Aber auch die Kenntnisse von dem die Aschenstoffe resorbierenden Organ, den Wurzeln, klärten sich nur langsam. Auf S. SIMON, den Verfasser des 1768 anonym erschienenen Buches: „Des Jacinthes“, leitet sich die später so vielfach geäußerte Ansicht zurück, daß die Wurzeln in erster Linie Absonderungsorgane für die Pflanze darstellen, eine Ansicht, welche später BRUGMANS, MOLDENHAWER, sodann noch 1832 MACAIRE-PRINSEP weiter ausgeführt haben²⁾, und teilweise noch TREVIRANUS³⁾ vertrat. Als „Sekret“ wurden meist die in Abstoßung begriffenen, gequollenen Teile der Wurzelhaube angesehen. Obwohl bereits MALPIGHI⁴⁾ die Wurzelhaare verschiedener Pflanzen genauer beobachtet hatte, und ihre physiologische Bedeutung sicher in wesentlichen Zügen erfaßt hatte, wurden noch im 19. Jahrhundert sehr verfehlte Theorien über die Funktionen der Wurzeln aufgestellt. DE CANDOLLE⁵⁾ meinte, der resorbierende Teil der Wurzeln sei nur die äußerste Spitze, welche besondere hygroskopische Kraft besitze („Wurzelschwämmchen“). Richtige Angaben und Vorstellungen finden wir aber schon bei MEYEN⁶⁾, wo die Wurzelhaare in ihrer Bedeutung als resorbierende Organe voll gewürdigt werden, und auch die physiologischen Verhältnisse der Aschenstoffe im Geiste der von SAUSSURE begründeten Anschauungen verständnisvoll dargelegt werden. OHLERT⁷⁾ hat die Theorie DE CANDOLLES durch einfache Versuche widerlegt, indem er zeigte, daß das Eintauchen

1) CHAPTAL, *Chimie appliquée à l'agriculture*, Tome I, p. 91 (1823). — 2) Vgl. Literaturang. bei CZAPEK, *Jahrb. wiss. Bot.*, Bd. XXIX, p. 324. — 3) TREVIRANUS, *Physiol. d. Gewächse* (1835), Bd. I, p. 378. — 4) M. MALPIGHI, *De radibus plantarum* (Opera omnia, Tom. II). — 5) DE CANDOLLE, *Organographie*. Bd. I, p. 261; *Physiologie*, Bd. I, p. 51 (Röpers Übersetzung), 1833. — 6) MEYEN, *Neues System d. Pflanzenphysiol.*, Bd. II, p. 11 (1838). — 7) OHLERT, *Linnaea*, 1837, p. 609.

der Spitzen allein nicht genügt, um hinreichende Wasseraufnahme bei Wurzeln zu ermöglichen, und daß Entfernen der Wurzelspitzen die Funktionstüchtigkeit der Organe nicht aufhebt. Dafür, daß die Wurzelhaare die Hauptrolle bei der Mineralstoffresorption spielen, sprechen so viele Tatsachen, daß sie meist als die ausschließlich bei der Wurzelfunktion in Betracht kommenden Organe hingestellt zu werden pflegen.

Der innige Kontakt mit den Bodenpartikeln, wodurch die Wurzelhaare in die Lage kommen, mit der kapillar festgehaltenen Bodenflüssigkeit allenthalben in osmotischen Stoffaustausch zu treten, die solchen Austausch unterstützende schleimige Beschaffenheit der äußeren Schichten der Zellmembran, die große Oberfläche des Wurzelhaarkleides, die Tatsache, daß auf polierten Marmorplatten zahlreiche Wurzelhaarabdrücke durch die lösende Wirkung der produzierten CO_2 auftreten, die Dauerhaftigkeit der Verbindung der Haaroberfläche mit den Bodenteilchen, ferner die Erfahrung, daß die Wurzelhaare in der Regel schwächer entwickelt sind, wenn die Wurzeln in wässriger Nährlösung gezogen werden und so instande sind, ohne Zuhilfenahme großer Kontaktflächen schnell und ausgiebig ihre resorbierende Tätigkeit zu entfalten: alles dies sind Gründe genug, um in den Wurzelhaaren wirklich die Hauptstätte der Mineralstoffresorption im Boden zu sehen. Allerdings ist die Möglichkeit gegeben, daß auch die noch haarlosen, weiter vorn gelegenen Partien unter günstigen Verhältnissen sich an der Ernährungstätigkeit der Wurzeln mitbeteiligen, wie KNY¹⁾ durch besondere Versuche für die Nitrataufnahme gezeigt hat. Ausführliche Untersuchungen über die physiologische Anatomie der Wurzelhaare verdanken wir F. SCHWARZ²⁾. Die Oberflächenvergrößerung, welche die Wurzel durch die Haarausbildung erlangt, mag man nach roher Schätzung ebensohoch veranschlagen, wie die Wurzeloberfläche ohne Haare, so daß letztere durch die Haarausbildung etwa verdoppelt wird [CZAPEK³⁾]. Man kann nach GIRARD⁴⁾ durch Bestreuen der Wurzeln mit Schwefelblumen und Wägen der letzteren die Oberfläche der Wurzel annähernd direkt ermitteln: 1 g Schwefelblumen entspricht (mit 10 Proz. Fehler) 200 qcm Oberfläche. Durch die zentrifugal fortschreitende Ausbreitung in der ganzen Peripherie des Wurzelsystems, welche etwa der Mantelfläche eines schlanken Kegels entspricht, erschließen sich der Wurzel-tätigkeit fortdauernd neue noch nicht ausgebeutete Bodenpartien, und die energischste Wirkung pflegt gerade in den peripheren Teilen des Wurzelsystems, welche die größte Zahl feiner Zweigsysteme besitzen [„Wurzeltüpfel“ bei Topfpflanzen, SACHS⁵⁾], entfaltet zu werden. Wachstum und Form des Wurzelsystems paßt sich übrigens in vielen Fällen sehr ausgeprägt den obwaltenden Bedingungen, unter welchen die Pflanzen sich entwickeln, an, und so sehen wir mannigfache interessante Abänderungen bei Einsaat in verschiedene Bodentiefen etc. in der Form des Wurzelsystems eintreten, welche auf Einhaltung der stärksten Ausbreitung in bestimmten Tiefenregionen hinausgehen. Hierüber haben C. KRAUS, TIETSCHERT, KOSSOWITSCH, MASSART⁶⁾ und andere Forscher

1) L. KNY, Ber. bot. Ges., Bd. XVI, p. 216 (1898). — 2) F. SCHWARZ, Unters. bot. Instit. Tübingen, Bd. I, p. 135 (1883). Verhalten d. Wurzelhaare gegen Lösungen: G. STIELER, Dissert., Kiel 1903. — 3) F. CZAPEK, Landw. Versuchstat. (1899), Bd. LII, p. 473. — 4) A. GIRARD, Compt. rend., Tome CII, p. 1257 (1886). — 5) J. SACHS, Flora 1892, p. 171. — 6) C. KRAUS, Forsch. Agrik.-Physik., Bd. LV, p. 234 (1892); TIETSCHERT, Keimungsversuche mit *Secale cereale* (1872); KOSSOWITSCH, Forsch. Agrik.-Phys., Bd. XVII, p. 104 (1894); MASSART, Bull. jard. bot. Bruxelles, Vol. I, Fasc. 4 (1903). Auch PFEFFER, Pflanzenphysiol., 2. Aufl., Bd. I, p. 139 (1897).

eine Reihe interessanter biologischer Erfahrungen gesammelt, auf welche hier nicht näher eingegangen werden kann. Erwähnt sei nur, daß Wüstenpflanzen oft gezwungen sind, genügend wasserreiche Bodenregionen in beträchtlicher Tiefe und Entfernung aufzusuchen, so daß nach VOLKENS¹⁾ Beobachtungen die Wurzeln von *Calligonum*, *Monsonia* oft viele Meter lang werden. Übrigens wird, wie mehrfach festgestellt wurde, u. a. von KRASSNOW, PETHYBRIDGE, DASSONVILLE, (GEMECK²⁾) die Form und das Wachstum der Wurzeln durch die dargebotene Nährsalzkonzentration beeinflusst, und man mag in der auffälligen Verlängerung der Wurzeln beim Wachsen in destilliertem Wasser, stickstofffreien und überhaupt unvollständigen Nährlösungen eine zweckmäßige Einrichtung erblicken, welche die Wurzeln dazu befähigt, nährstoffarme Bodenstrecken rascher zu überwinden.

Den mit Mykorrhiza ausgerüsteten Wurzeln geht das Haarkleid ab, und augenscheinlich übernimmt bei den mykotrophen Pflanzen die aus Pilzfäden bestehende Hülle die Funktion der Wurzelhaare. STAHL³⁾ verdanken wir äußerst interessante Studien über die Beziehungen der Mykorrhiza zur Versorgung mit Aschenstoffen.

Wie schon SAUSSURE in seinen grundlegenden Experimentaluntersuchungen ausführte, finden sich die aus dem Boden in die Wurzeln übertretenden Mineralstoffe in der Pflanze in einem anderen Mengenverhältnis als in der Bodenflüssigkeit. Dieses „quantitative Wahlvermögen“ wurde als Tätigkeit des lebenden Organismus in den Betrachtungen von SCHULZ-FLEETH⁴⁾ bereits in seinem Wesen richtig aufgefaßt; auch TRINCHINETTI⁵⁾ erläuterte dieses Verhältnis durch neue Versuche. Die einschlägigen Tatsachenkomplexe werden durch die vielfältige Erfahrung wirksam illustriert, daß verschiedene auf demselben Boden erwachsene Pflanzenarten Asche von ungleicher Beschaffenheit aufweisen und manche im Boden in minimalen Spuren nachweisbare Mineralstoffe in viel erheblicherer Menge enthalten. Daß die Wurzeln in ihrer aktiven Tätigkeit bei der Stoffaufnahme von den oberirdischen Teilen in wesentlicher Hinsicht unabhängig sind, zeigt die Fortdauer der Mineralstoffaufnahme nach Abschneiden des Stammes an seinem Grunde. Man kann aber auch, wie HANSEN⁶⁾ gezeigt hat, das Wurzelsystem ausschalten, indem Pflanzen mit abgebrühtem Wurzelsystem fortfahren, mineralische Nährlösung aufzunehmen. Möglicherweise würde die Fortführung dieser letzt-erwähnten Versuche und Ausdehnung derselben auf Chloroformnarkose, Giftwirkungen etc., nähere Kenntnisse von der Tätigkeit des Wurzelsystems vermitteln, und vielleicht den Einfluß der oberirdischen Teile auf die Art der Mineralstoffversorgung von der direkten Wurzel-tätigkeit trennen lassen. Daß bei der Mineralstoffaufnahme in die lebenden Wurzeln Diosmose und Umwandlung der eingedrungenen Stoffe als treibende Faktoren gemeinsam tätig sind, hat MULDER⁷⁾ schon klar er-

1) G. VOLKENS, Sitz.-Ber. Akad. Berlin, 1886, 28. Jan. — 2) A. E. KRASSNOW, Just bot. Jahresber., 1888, Bd. I, p. 14; PETHYBRIDGE, Just bot. Jahresber., 1900, Bd. II, p. 252; R. GEMECK, Bot. Centr., Bd. XCI, p. 248 (1903); DASSONVILLE, Rev. gén. Bot., Tome VIII, p. 284 (1896). Über die starke Streckung der Wurzeln in stickstofffreien Nährlösungen besonders MÜLLER-THURGAU, Biedermanns Centr. Agrik.-Chem., Bd. XXIX, p. 101 (1900). Über die Wurzel-tätigkeit submerse Gewächse: R. H. POND, U. S. Fish Commission Report, 1903, p. 483 (1905). — 3) E. STAHL, Jahrb. wiss. Bot., Bd. XXXIV, p. 539 (1900). — 4) C. SCHULZ-FLEETH, Der rationelle Ackerbau (1836), p. 124; Pogg. Ann., Bd. LXXXVIII, p. 17 (1853). — 5) A. TRINCHINETTI, Sulla facoltà delle radici, 1843; Bot. Ztg., 1845, p. 111. Hierher gehörige Erfahrungen auch z. B. bei E. DEMOUSSY, Compt. rend., Tome CXXVII, p. 970 (1899). — 6) A. HANSEN, Arbeit. bot. Inst. Würzburg, Bd. III, p. 305 (1885). — 7) MULDER, Physiol. Chem. (1844), p. 678, Anm.

kannt, und es läßt sich in der Tat durch die Annahme differenter Umwandlungen der von den Wurzelzellen aufgenommenen gelösten Stoffe sowohl die verschiedene Auswahl bei der Stoffaufnahme, als auch die Speicherung bestimmter Substanzen im Pflanzenorganismus hinreichend verständlich machen. Doch hat sich im Lichte der neueren Forschungen das Gesamtbild von dem Vorgange der Stoffaufnahme noch erheblich komplexer gestaltet, indem wir derzeit wissen, daß schon die diosmotisch wirksame Plasmahaut die Diffusion durch Löslichkeitsunterschiede regelt, und die Eigenschaften dieser Membran regulatorisch verändert werden können. Da es sich um die Aufnahme der im Boden vorhandenen Mineralstoffe aus sehr verdünnter Lösung handelt, kommen praktisch fast ausschließlich nur die Ionen der Bodensalze als aufzunehmende Stoffe in Betracht. Die wichtigsten Ionen sind die Kationen K^+ , Na^+ , Ca^{++} , Mg^{++} , das H -Ion, das zwei- und dreiwertige Fe -Ion, von Anionen Cl^- , NO_3^- , SO_4^{--} und HPO_4^- . Wenigstens legt man derzeit auf die Gegenwart anderer Ionen für die Pflanzenernährung kein Gewicht, eine Ansicht, welche möglicherweise manchen Modifikationen unterzogen werden wird. Die Pflanzenphysiologie ist heute noch weit davon entfernt, die modernen chemischen Anschauungen auf die Vorgänge bei der Aschenstoffresorption durch die Wurzeln allgemein anwenden zu können, obwohl ein Stadium erreicht ist, in dem Fragestellungen in neuer Richtung vorhanden sind, und experimentelle Forschungen mit Erfolg einsetzen werden.

Nach Feststellung der Notwendigkeit von Mineralstoffen überhaupt, wie sie durch die Versuche von WIEGMANN und POLSTORFF endgültig erreicht war, war es die nächste Aufgabe, zu entscheiden, welche von den im Boden vorkommenden Mineralstoffen es sind, welche zu den lebenswichtigen Nahrungsstoffen gerechnet werden müssen. Bald nach den Untersuchungen von WIEGMANN wurde über einschlägige Arbeiten berichtet, unter denen die Versuche vom Fürsten zu SALM-HORSTMAR¹⁾ eine hervorragende Stelle einnehmen. Bei allen diesen Experimenten war die Wahl eines geeigneten Nährbodens von größter Bedeutung. SALM-HORSTMAR wählte als Substrat Zuckerkohle oder ausgeglühten Quarzsand. Wenn teilweise unzutreffende Resultate, wie die Unentbehrlichkeit von SiO_2 , Al_2O_3 , Mangan, und die Entbehrlichkeit von Mg verzeichnet wurden, so lag dies nur in der schlecht kontrollierbaren Beschaffenheit des Nährsubstrates. Deshalb war es ein außerordentlicher methodischer Erfolg, als es gelang, zu beweisen, daß Pflanzen in wässrigen Mineralsalzlösungen in geeigneter Mischung völlig normal gedeihen und daß man an Stelle der Sandkultur die enorme methodische Vorteile bietende „Wasserkultur“ setzen kann.

LIEBIG kommt das Verdienst zu, die Anregung zur Ausbildung einschlägiger Methoden gegeben zu haben; die außerordentlich mühevollen Ausarbeitung geeigneter Verfahren, sowie der Beweis, daß erfolgreiche Wasserkulturen möglich sind, war das Werk von J. SACHS, KNOP, STOHMANN, NOBBE²⁾ und späterer Forscher. Seit langer Zeit ist

1) FÜRST ZU SALM-HORSTMAR, Versuche u. Resultate über die Nahrung d. Pflanzen, Braunschweig, 1856; Journ. prakt. Chem., Bd. XLVI, p. 193 (1849); Ann. chim. phys. (3), Tome XXXII, p. 461 (1851). — 2) J. SACHS, Sitz.-Ber. Wien. Akad., Bd. XXVI, p. 331 (1858); Landw. Versuchstat., Bd. II, p. 22, 224 (1860); LIEBIG, Chemie u. ihre Anwend. etc., 7. Aufl., Bd. II, p. 395 (1862); KNOP, Landw. Versuchstat., Bd. II, p. 65 (1860); Bd. III, p. 295 (1861); STOHMANN, Lieb. Ann., Bd. CXXI, p. 314 (1862); NOBBE, WOLFF, Jahresber. Agrik.-Chem., 1861; KNOP

es dadurch ermöglicht, in wässriger Nährlösung wenigstens von einer größeren Anzahl von Pflanzenarten (*Zea Mays*, *Phaseolus*, *Fagopyrum* sind besonders leicht zu ziehen) vollkommen normale üppige Exemplare zu erhalten, welche ebensoviel keimfähige Samen hervorbringen, wie kräftige Pflanzen in Erdboden. Ohne näher auf die Details der Methodik einzugehen, sei erwähnt, daß es wichtig ist, möglichst geräumige Glasbehälter als Kulturgefäße zu wählen, dieselben dunkel und kühl zu halten und für Sauerstoffversorgung des Mediums mittelst öfteren Durchblasens eines Luftstroms Sorge zu tragen. Schätzenswerte Winke gab in Hinblick auf diese Einzelheiten WORTMANN (l. c. 1892). Als „Normallösung“ wird nunmehr seit 40 Jahren allgemein die von KNOP ermittelte Mischung verwendet. Von einer Mischung aus 4 Gewichtsteilen Calciumnitrat, 1 Gewichtsteil Kaliumnitrat, 1 Gewichtsteil Monokaliumdihydrophosphat und 1 Gewichtsteil Magnesiumsulfat werden 2–3 g auf je 1 Liter Wasser gelöst und hierzu 1 Tropfen Eisenchlorid oder ein Körnchen Eisenvitriol hinzugefügt. Will man eine vollständige konzentrierte Lösung aufbewahren und dieselbe bei Bedarf verdünnen, so hält man sich nach KNOP (1884) vorrätig: 1. eine Lösung von 205 g $MgSO_4$ in 3,5 Liter Wasser; 2. eine Lösung von 400 g $Ca(NO_3)_2$, 100 g KNO_3 und 100 g KH_2PO_4 in 3,5 Liter Wasser. Je 100 ccm dieser beiden Lösungen in 10 Liter Wasser geben eine 2‰ allgemein verwendbare Nährlösung, der nur noch eine Spur Eisensalz zuzusetzen ist. Mit einer Konzentration von 2–3‰ reicht man fast in allen Fällen aus. Doch konnte OTTO (1899) normale Kohlrabipflanzen nur in bedeutend konzentrierteren Nährlösungen züchten. Halophyten vertrugen in STANGES Versuchen¹⁾ noch einen Zusatz von 3 Proz. NaCl ohne Schaden zu nehmen. Sehr schädlich ist Eintritt alkalischer Reaktion im Nährmedium. Nötigenfalls wird man die nötige Acidität durch Zusatz von etwas Phosphorsäure wiederherstellen. Planmäßige Untersuchungen zur Ermittlung einer möglichst vervollkommenen Nährsalzlösung fehlen aus neuerer Zeit vollständig. Deshalb hat sich VON DER CRONE²⁾ ein großes Verdienst erworben, eine Nährsalzlösung ausfindig gemacht zu haben, welche eine viel günstigere Wirkung besitzt, als die älteren Vorschriften von KNOP und STOHMANN. VON DER CRONE löst 1 g KNO_3 , 0,5 g $MgSO_4$, 0,5 g $CaSO_4$, 0,25 g $Ca_3(PO_4)_2$ und 0,25 g $Fe_3(PO_4)_2$ in 1000 ccm Wasser, und erhält bei Weizen, Roggen, Gerste, Raps, Senf, Mais, Buchweizen außerordentlich üppige Kulturen, welche den in natürlichen Boden wachsenden Pflanzen in keiner Beziehung nachstanden.

Schon den älteren Experimentatoren diente zuerst die Sandkultur, sodann die Wasserkultur zur Entscheidung, welche von den im Boden häufig vorkommenden und regelmäßig durch die Pflanzenwurzeln zur Aufnahme gelangenden Mineralstoffen unbedingt geboten werden müssen, damit ein nor-

u. DWORZAK, Verhandl. sächs. Ges. Leipzig, 1875, p. 29; PETERSEN, Fühlings landw. Ztg., 1876, p. 336; A. BRASCH u. RABE, Biedermanns Centr., 1876, p. 122; SORAUER, Just bot. Jahresber., 1877, p. 677 (Obstbäume); NOBBE, HÄNLEIN u. COUNCLER, Tharand. forstl. Jahrb., 1880, p. 1; TOLLENS, Journ. f. Landwirtsch., 1882, p. 537; HELLRIEGEL, Beitr. zu d. naturw. Grundlag. d. Ackerbaues, 1883; Untersuch. über die Stickstoffnahrung, 1888; KNOP, Landw. Versuchstat., Bd. XXX, p. 292 (1884); TROSCHKE, Just bot. Jahresber., 1884, Bd. I, p. 60 (Lupinus); E. HEIDEN, Centr. Agrik.-Chem., 1844, p. 622; WORTMANN, Bot. Ztg., 1892, p. 643; R. OTTO, Ber. bot. Ges., Bd. XVII, p. 139 (1899) (Kohlrabi).

1) STANGE, Bot. Ztg., 1892, p. 253. — 2) VON DER CRONE, Sitz.-Ber. Nieder-rhein. Ges. Bonn, 1892; Bot. Ztg., 1904, Abt. II, p. 122. Dissert. Bonn 1904; Naturwiss. Rundsch. 1905, p. 264.

males Leben der Pflanzen möglich ist. KNOP, LUCANUS, WOLFF, NOBBE¹⁾ ermittelten in der Tat sehr bald mit Sicherheit an Wasserkulturen, welche Stoffe als unentbehrlich anzusehen sind, und welche Mineralsubstanzen ohne Schaden fortgelassen werden können; nur wenige nicht wesentliche Punkte waren nicht so leicht aufzuhellen. Auch die Wirkung der im Boden in kleinsten Mengen und nicht überall gebotenen Verbindungen seltener Grundstoffe wurde durch die genannten Forscher zum größten Teil sichergestellt. Die Ermittlung der zum Leben unentbehrlichen Verbindungen geschah in der Regel auf dem Wege der Differenzmethode, d. h. es wurden Verbindungen eines bestimmten Grundstoffes möglichst aus der Nährlösung ausgeschaltet, während sonst die Verhältnisse der Nährlösung der vollständigen Nährlösung möglichst gleichgestellt wurden. So gelang es leicht zu zeigen, daß Salze des Kalium, Magnesium, Kalk, Eisens, der Phosphorsäure und Schwefelsäure nicht fehlen dürfen, wenn nicht früher oder später die Pflanzen eingehen sollen. Dies sind heute die Fundamente unseres Wissens. Eine weitere Frage war es, inwieweit die Grundstoffe fähig sind, einander zu ersetzen. Noch MOHL²⁾ hatte ziemlich unsichere und unrichtige Vorstellungen über diese Verhältnisse geäußert. Erst die Wasserkulturmethode zeigte, daß von einer ausgedehnten Substitution der als lebenswichtig erkannten Grundstoffe durch ihre nächsten Verwandten nicht die Rede sein kann, wie im folgenden Paragraphen eingehender dargelegt werden wird. Der Bedarf der Pflanze an den einzelnen Mineralstoffen stimmt, wie besonders die schönen Untersuchungen von HERBST³⁾ gezeigt haben, weitgehend mit dem Bedarf an Aschen-substanzen bei Tieren überein; es sind daher bei allen Organismen ziemlich dieselben Grundstoffe als lebenswichtig anzusehen, und Substitution ist allenthalben nur in sehr beschränktem Maße möglich.

In bezug auf die Erforschung der allgemeinen Bedeutung der Mineralbestandteile für das Leben der Zelle haben aber auch die Wasserkulturversuche nur sehr wenige Fortschritte gebracht. War einer der Aschenstoffe als unentbehrlich erkannt worden, so schloß sich naturgemäß die Frage an diese Feststellung an: welche Funktionen den einzelnen Grundstoffen im Organismus zukommen. In den seltensten Fällen ist es aber gelungen, durch diese Fragestellung um einen Schritt weiterzukommen. Es ist heute noch unverständlich, in welchem Zusammenhange die Chlorose mit der Eisenentziehung steht, welche Rolle K. Mg etc. im Organismus spielen. Die bereits ausführlich geschilderten Tatsachen der Verbreitung und Anhäufung der einzelnen Mineralstoffe sagen uns nur, daß Kali, Magnesia und Phosphorsäureverbindungen in jungen, protoplasma- und eiweißreichen Teilen vorherrschen, während Kalk, Kieselsäure mit zunehmendem Alter erst in den Vordergrund treten. Allein wenn wir versuchen, wie es etwa DE VRIES⁴⁾ tat, uns genauere Vorstellungen über die damit verbundenen Vorgänge zu bilden, so gelangen wir immer nur zu lückenhaften und unsicheren Resultaten, welche kaum Anhaltspunkte für experimentelle Prüfung darbieten. Die Unfruchtbarkeit, welche diese Bemühungen zeigen, liegt schon mit in dem Umstande begründet, daß von allen gleichzeitig anwesenden Mineralstoffen

1) LUCANUS, Landw. Versuchstat., Bd. VIII, p. 146 (1866); WOLFF, *ibid.*, 1868, p. 349. Ebendasselbst zahlreiche Arbeiten von KNOP u. NOBBE. — 2) H. MOHL, *Vegetab. Zelle* (1851), p. 77. — 3) C. HERBST, Über die zur Entwicklung der Seigellarven notwendigen anorganischen Stoffe, Leipzig 1901; Arch. f. Entwicklungsmech., Bd. XVII, p. 306 (1903). — 4) H. DE VRIES, *Jahrb. wiss. Bot.*, Bd. XI:V, Heft 4 (1884).

abstrahiert wurde, unbekümmert um die Möglichkeit, daß bei Weglassung eines Bestandteils nicht unter allen Umständen dieselben Folgen eintreten müssen; maßgebend für die Situation des lebenden Organismus ist immer nur die Gesamtheit der gebotenen Stoffe, deren Konstellation und Wirkung sich natürlich sehr ändern muß, wenn irgend ein Nahrungsbestandteil wegleibt. Von diesem Gesichtspunkte aus ist auch das von LIEBIG aufgestellte „Gesetz des Minimums“ aufzufassen, welches besagt, daß der Ernteertrag stets von jenem Bestandteile der Nahrung abhängt, welcher in geringster Menge vorhanden ist. Da das Gleichgewicht in der Stoffaufnahme am schnellsten durch das Versiegen des in geringster Menge anwesenden Nahrungsbestandteiles geändert wird, und durch die Eigenart dieses Bestandteiles auch die Richtung des neuen, sich durch Selbstregulation herstellenden Gleichgewichtsverhältnisses bestimmt wird, trifft in der Tat der Effekt zu, welchen LIEBIG durch seinen Grundsatz kennzeichnen wollte. Dies ist aber nur ein quantitativer Effekt, und aus dem Ernteausfall erfahren wir nie etwas Bestimmtes über die Funktion des fehlenden Nahrungsbestandteiles.

Kommen wir bereits durch diese Überlegungen zu dem Resultate, daß unter allen Umständen das Mischungsverhältnis der dargebotenen Mineralstoffe (Ionen) über die Stabilität des Ernährungszustandes entscheidet, so kommt dies noch schärfer zum Ausdruck an der Hand neuerer Erfahrungen. Magnesiumsalze gehören zu den unentbehrlichen Mineralstoffen. Ist jedoch der Kalkgehalt der Nährlösung unter ein gewisses Minimum gesunken, so wirken bereits geringe Konzentrationen von Mg-Ionen ausgesprochen giftig (p. 797). Es muß also ein bestimmtes Gleichgewicht zwischen dem Gehalte der Nährlösung an den Ionen Ca und Mg herrschen, damit die Nahrung ihre günstige Beschaffenheit beibehält. Dies ist aber nur eine grell hervortretende Teilerscheinung des allgemeingültigen Prinzips, daß ein physiologisches Gleichgewicht zwischen den Ionen der Nährlösung herrschen muß, wenn keine Störung in der Ernährungstätigkeit eintreten soll. Mit größter Deutlichkeit treten diese gesetzmäßigen Beziehungen in den Einwirkungen von Salzlösungen auf Seetiere hervor, welche J. LOEB¹⁾ einem eingehenden und überaus erfolgreichen Studium unterworfen hat. Als LOEB Flohkrebse aus der Gattung Gammarus in einer dem Seewasser isosmotischen Chlornatriumlösung hielt, starben die Tiere darin ebenso ab, wie in destilliertem Wasser. Die Giftigkeit der NaCl-Lösung wird aber sofort aufgehoben, wenn man ihr KCl und CaCl₂ in dem Verhältnisse zufügt, wie es der Zusammensetzung des Seewassers entspricht. Andererseits kann man eine Lösung aller Seewassersalze, mit Ausnahme des NaCl, herstellen, ohne die Wirkung des Seewassers zu erreichen: auch solche Lösungen sind giftig. Damit ist auf das klarste erwiesen, daß die Ionen des Seewassers in physiologischer Hinsicht sich das Gleichgewicht halten, so daß die Schädlichkeit der einen Ionen auf die Organismen durch bestimmte Ionen anderer Art paralyisiert wird. Nicht anders haben wir aber die Verhältnisse der Aschenstoffversorgung der Pflanzen im Boden aufzufassen.

Die Tatsache, daß bei Herstellung solcher Ionengleichgewichte in physiologischem Sinne kein beliebiger Ersatz isosmotischer Quantitäten zwischen den einzelnen Ionen stattfinden kann, zeigt sofort, daß die osmotische Funktion der Salze augenscheinlich bei der Auswahl der

1) J. LOEB, Pflügers Arch., Bd. XCVII, p. 394 (1903); Bd. CVII, p. 252 (1905).

Mineralsubstanzen durch den Organismus sehr wenig in Betracht kommt, obgleich die Salze bei Herstellung des osmotischen Druckes in den Zellen gewiß nicht ohne Bedeutung sind. Welche Verhältnisse sind nun aber dann für die Resorption der Mineralstoffe durch die Wurzeln maßgebend? Eine entschieden hervorragende Rolle dürften die Beziehungen der kolloidalen Substanzen in den Zellen zu den Mineralsalzen spielen, da wir seit HOFMEISTERS grundlegenden Untersuchungen, welche ihre Fortsetzung in den Studien SPIROS gefunden haben, wissen, daß die Kolloide mit bestimmten Salzlösungen Systeme bestimmter Art darstellen (Bd. I, p. 40). Die Kolloide des Protoplasma selbst, die kolloidalen Eiweißstoffe mit ihren spezifisch differenten Eigenschaften erleiden sofort erhebliche Veränderungen, die selbst zu nicht umkehrbaren Vorgängen werden können, wenn ihr normaler Salzgehalt geändert wird. Dazu kommt noch, daß wir durch HARDYS Arbeiten erfahren haben, welche bestimmte Beziehungen zwischen Fällung und Lösung der Kolloide und der Wertigkeit zutretender Ionen bestehen, so daß minimale Mengen mehrwertiger Ionen Fällungen von Kolloiden aus Lösungen, in denen dieselben mit einwertigen Ionen vorkommen, erzeugen (Bd. I, p. 28). Die Empfindlichkeit der aus kolloiden Systemen aufgebauten Plasmahaut gegen Änderungen in ihrem normalen Gehalt und ihrer normalen Mischung an Salzen dokumentiert sich schon in der bekannten Erscheinung, daß Mineralsalze die Plasmahaut nur sehr wenig passieren können und daher rasch Plasmolyse hervorrufen.

Die ionisierten Mineralsalze, welche die Pflanzenwurzeln aus dem Boden aufnehmen, sind ohne Zweifel auch die Hauptquelle für elektrische Ladungen, welche in der Zelle zum Entstehen elektrischer Spannungen Anlaß geben müssen, sobald die entgegengesetzt geladenen Ionen voneinander getrennt werden. OSTWALD ¹⁾ hat gezeigt, daß solche Trennungen durch halbdurchlässige Scheidewände tatsächlich möglich sind. Auf botanischem Gebiete fehlen aber Untersuchungen, die zeigen würden, ob solchen Vorgängen physiologische Bedeutung zuzusprechen ist, noch ganz.

Die bedeutende Quantität von Mineralstoffen, welche die Pflanzendecke durch die Tätigkeit der Wurzeln dem Boden entzieht, zeigen folgende Daten nach den Angaben von STÖCKHARDT und SCHRÖDER ²⁾. Eine Durchschnittsernte, beziehungsweise ein Waldbestand entnimmt dem Boden jährlich pro Hektar in Kilogrammen:

	Winter- getreide	Sommer- getreide	Legu- minose	Klee	Kar- toffel	Buche	Fichte	Kiefer
Kali	39,2	49,0	58,8	117,5	105,8	15,12	8,13	6,32
Kalk	13,7	17,6	58,8	117,5	35,3	98,10	69,05	24,19
Magnesia	8,8	9,8	15,7	41,1	19,6	16,55	8,56	5,82
Phosphorsäure	23,5	19,6	27,4	35,3	33,3	13,54	7,77	4,48
Schwefelsäure	4,9	5,9	9,8	11,8	15,7	3,86	2,67	1,85
Kieselsäure	105,8	86,2	9,8	19,6	7,8	63,01	53,93	6,91

Selbstverständlich steht auch der Wasserbedarf der Pflanzen zu ihrer Mineralstoffversorgung in bestimmten Beziehungen. Ist die Salzkonzentration im Boden eine größere, so muß der Wasserbedarf steigen, oder die Pflanzenproduktion wird geringer, wenn die Wasserversorgung über ein bestimmtes Maß nicht hinausgehen kann. Nach CHARABOT und

¹⁾ OSTWALD, Zeitschr. physikal. Chem., Bd. VI, Heft 1 (1890). — ²⁾ J. SCHRÖDER, Tharander forstl. Jahrb., Bd. XXVII, p. 25 (1877).

HÉBERT¹⁾ wirken die Salze des Bodens mit ungleicher Intensität, und Nitrate sollen den stärksten Effekt äußern. Mit dem Wasserverbrauche ist die Pflanze, wie SEELHORST²⁾ für *Avena* konstatierte, um so ökonomischer, und nützt das gegebene Wasserquantum um so besser aus, je günstiger die Mischung der dargebotenen Bodennährsalze ist.

§ 3.

Die Resorption der einzelnen gelösten Mineralstoffe aus dem Boden.

I. Die Alkalimetallsalze. Schon im Beginne der nach der „Differenzmethode“ mit Hilfe der Wasserkultur angestellten Experimentaluntersuchungen zeigten die Erfahrungen aller Forscher: LUCANUS, NOBBE, WOLFF³⁾ einheitlich, daß ohne Gegenwart von Kali die Versuchspflanzen rasch zugrunde gingen, und daß man durch die Salze der nahe verwandten Leichtmetalle, in erster Linie des Natriums, das Kaliumion in seiner physiologischen Wirkung nicht ersetzen kann. Ersetzt man die Kaliumdosis durch steigende Mengen von Natron oder Kalk, so zeigt der Ernteausfall deutlich den Minderertrag an. In Versuchen von WOLFF an *Avena* tritt dies unverkennbar hervor:

Ernte:

$\frac{1}{4}$	des Kali vertreten durch Natron	46,518 g Stroh	19,742 g Körner
$\frac{1}{2}$	" " " " " "	46,066 " "	7,557 " "
$\frac{3}{4}$	" " " " " "	27,263 " "	2,628 " "
$\frac{7}{8}$	" " " " " "	40,838 " "	0,107 " "
$\frac{1}{4}$	des Kali vertreten durch Kalk	44,871 " "	8,494 " "
$\frac{1}{2}$	" " " " " "	48,895 " "	9,439 " "
$\frac{3}{4}$	" " " " " "	36,509 " "	3,095 " "
$\frac{7}{8}$	" " " " " "	25,825 " "	6,754 " "

Daß das Lithium ebensowenig wie das Natrium den physiologischen Gleichgewichtszustand der Nährlösung an Stelle des Kali aufrecht erhalten kann, erfahren NOBBE (l. c.), sowie GAUNERSDORFER⁴⁾. Vielmehr treten bei Lithiumzusatz schon durch kleine Li-Mengen toxische Wirkungen hervor. Für das Rubidium fand O. LOEW⁵⁾ gleichfalls empfindliche Störungen des Wachstums, und nicht minder schädlich erwies sich Caesium. Es ist allerdings noch unbekannt, ob sich nicht diese toxischen Wirkungen durch einen geringen Zusatz eines mehrwertigen Metallions ausbalancieren lassen. Für das Na-Ion ist eine derartige schädliche Einflußnahme nicht mit Sicherheit festgestellt, und es dürften hier nachteilige Wirkungen nur durch zu große Salzkonzentrationen beobachtet sein, was auch bezüglich der Erfahrungen von PÉLIGOT⁶⁾ an *Phaseolus* gilt.

Durch eine große Summe von Erfahrungen, gesammelt sowohl auf dem Felde als im landwirtschaftlichen Laboratorium, wird die günstigste Wirkung einer gesteigerten Zufuhr von Kalisalzen auf den Ernteertrag

1) CHARABOT u. HÉBERT, Compt. rend., Tome CXXXVI, p. 160 (1903). — 2) C. v. SEELHORST, Journ. f. Landwirtsch., Bd. XLVII, p. 369 (1902). — 3) LUCANUS, Landw. Versuchstat., Bd. VIII, p. 146 (1866); WOLFF, ibid., Bd. X (1868), p. 349; NOBBE, ibid., Bd. XIII, p. 399 (1871). Später LOEW, ibid., Bd. XXI, p. 389 (1878). — 4) GAUNERSDORFER, Landw. Versuchstat., Bd. XXXIV, p. 175 (1887). — 5) O. LOEW, ibid., Bd. XXI, p. 389 (1878). — 6) E. PÉLIGOT, Ann. chim. phys. (4), Bd. XXX, p. 218 (1873).

verschiedenartiger Kulturpflanzen für verschiedene Kulturbedingungen außer Frage gestellt. Erfahrungen an Zuckerrüben sammelten PAGNOUL, KOHLRAUSCH und STROHMER, EBERMANN¹⁾ in günstigem Sinne, doch wurde nach umfassenderen Zusammenstellungen von MAERCKER²⁾ nur in der kleineren Zahl der ausgeführten Versuche eine Ertragssteigerung bei Zuckerrüben durch Kalidüngung erzeugt, häufig hingegen eine Verminderung des Zuckerreichtums. Dankbar für Kalidüngung fand MAERCKER Avena, Hordeum, Zea, Linum, Pisum, Lupinus, Trifolium, Secale, Kartoffeln, Futterrüben und Wiesengräser. WILFARTH und WIMMER³⁾ studierten die Wirkung der Kalidarreichung für Kartoffeln, Tabak, Buchweizen, Sinapis, Cichorium und Avena in Versuchen nach der Sandkulturmethode von HELLRIEGEL; ANDOYNAUD⁴⁾ fand günstige Wirkungen beim Weinstock. Über Kartoffel ist die Untersuchung von PFEIFFER⁵⁾, über Gerste jene von STOKLASA und PITRA⁶⁾ zu vergleichen. Als Kalidünger kommen derzeit vor allem die Mineralien der Staßfurter Abraumsalze in Betracht (Kainit, Carnallit, Polyhalit u. a.⁷⁾). Die chlorhaltigen Kaliumdünger wurden früher weniger verwendet, kommen aber jetzt mehr in Aufnahme. Namentlich im Vereine mit Phosphatdüngung entfalten die Kalisalze eine erhebliche Wirkung auf den Ernteertrag. Am frühesten wurden Erfolge auf Moorboden erzielt, für welchen Kalidüngung außerordentliche Bedeutung besitzt. Nach dem bahnbrechenden Vorgehen von SCHULZ-LUPITZ⁸⁾ wurde aber auch der Vorteil von Kalizufuhr auf leichtem Sandboden (Lupinenkultur) allgemein erkannt. Auch auf die Versuche von BERTHELOT und ANDRÉ⁹⁾ mit Darreichung verschiedener Kalisalze an *Amarantus caudatus* sei hier verwiesen.

Im Boden ist nach den Untersuchungen von BERTHELOT und ANDRÉ¹⁰⁾ und von SCHLOESING¹¹⁾ sehr viel ungelöstes Kali, aber nur sehr wenig in der Bodenflüssigkeit gelöstes Kali enthalten. 3—4 Millionen kg Ackererde, die etwa der Erde eines Hektar Ackerlandes entsprechen, enthalten 3—4000 kg ungelöstes Kali und nur 1—5 kg gelöstes Kali. Das unlösliche Kali ist vielleicht hauptsächlich als anorganische Verbindung zugegen, da sich die lösliche Menge nach Glühen der Erde nicht sehr vermehrt; ein Teil ist aber wohl auch in organischen Bodensubstanzen enthalten. Die Pflanzen entnehmen ihr Kali, wie SCHLOESING zeigte, dem gelösten Anteile, und in Quarzsand kultivierte Gewächse vermögen ihren ganzen Kalibedarf aus höchst verdünnten Lösungen (1,2 und 7,5 mg K_2O pro Liter) zu nehmen, mit denen der Sand befeuchtet wird. Im natürlichen Boden wird der entzogene Anteil des Kali dementsprechend leicht wieder ersetzt aus dem unlöslichen

1) PAGNOUL, Compt. rend., Tome LXXX, p. 1010 (1875); O. KOHLRAUSCH u. STROHMER, Biederm. Centr., 1876, p. 59; E. EBERMANN, ibid., 1877, p. 69. — 2) C. MAERCKER, Die Kalisalze u. ihre Anwendung, 1880, Berlin, Parey; 2. Bericht 1891. — 3) H. WILFARTH u. G. WIMMER, Arb. der deutsch. landw. Ges., Bd. LXVIII, p. 1 (1902). — 4) A. ANDOYNAUD, Biederm. Centr., 1878, p. 251. — 5) Th. PFEIFFER, Landw. Versuchstat., Bd. LIV, p. 379 (1900); SJOLLEMA, Journ. f. Landw., Bd. XLVII, p. 305 (1899). — 6) J. STOKLASA u. PITRA, Zeitschr. landw. Versuchswes. Österr., 1901, p. 567. — 7) Vgl. die Darstellung bei A. MAYER, Lehrb. d. Agrik.-Chem., Bd. II, 2. Abt., p. 158, 5. Aufl., 1902. Über vergleichende Versuche mit verschiedenen Kalisalzen: B. SCHULZE, Biederm. Centr., Bd. XXX, p. 531 (1901); W. SCHNEIDEWIND u. O. RINGLEBEN, Landw. Jahrb., Bd. XXXIII, p. 353 (1904). — 8) Vgl. SCHULZ-LUPITZ, Kalidüngung auf leicht. Boden, Berlin 1890, 4. Aufl. — 9) BERTHELOT u. ANDRÉ, Compt. rend., Tome CVI, p. 801, 902 (1888). — 10) BERTHELOT u. ANDRÉ, ibid., Bd. CV, p. 833 (1887). — 11) Th. SCHLOESING F., ibid., Tome CXXX, p. 422 (1900); Tome CXXXVII, p. 1206 (1903).

Kalivorrat. In der Pflanze findet sich das Kali nach BERTHELOT und ANDRÉ¹⁾ zum größten Teil in Verbindungen, die in Wasser leicht löslich sind; ein Teil ist nur in HCl löslich, ein kleiner Teil noch fester gebunden. Von 1 kg trockenen Materials von *Mercurialis annua* enthielt die Asche 27,87 g K_2O ; im wässrigen Auszuge der trockenen Pflanze fanden sich hiervon 18,92 g, im Salzsäureextrakte 24,58 g Kali.

Die Erscheinungen des Kalimangels bei Pflanzen haben in neuerer Zeit besonders die Untersuchungen von LÜPKE²⁾ näher dargestellt, und sodann haben diese Erkrankung WILFARTH und WIMMER³⁾ für verschiedene Kulturpflanzen treffend geschildert und gut abgebildet. Es sind Symptome, welche bei verschiedenen anderen Erkrankungen ebenfalls auftreten können, und die wenig charakteristisch sind. Bei Rüben ist die Lamina am Rande und zwischen den Nerven gelblich, dann braun verfärbt, zuletzt weiß werdend, und krümmt sich stark konvex. Nerven und Blattstiele bleiben grün. Ähnlich ist es auch bei anderen Gewächsen. Ein Urteil über bestimmte Funktionen des Kaliumions oder von Kaliumverbindungen für den Pflanzenorganismus können wir hieraus nicht gewinnen, und Erörterungen, wie jene von MITTELSTAEDT⁴⁾ über einen Zusammenhang der Kaliwirkung mit der Kohlensäureassimilation entbehren jeder sicheren Grundlage. Für die Tierphysiologie haben wir in neuester Zeit Anhaltspunkte für eine spezifische Wirkung der Kaliumionen auf die Muskelkontraktion gewonnen, worauf die Wirksamkeit der RINGERSchen Lösung für die Tätigkeit des überlebenden Herzens beruht⁵⁾. Vielleicht sind auch in der Pflanzenzelle Beziehungen zwischen Kontraktilität des Plasmas und Kaliwirkung vorhanden. Natron ist wie die Bodenanalysen lehren, wenigstens in kleineren Quantitäten ein ubiquitär vorkommender Stoff, und angesichts dieser Tatsache ist es verständlich, daß auch in Pflanzen Natron meist in analytisch bestimmbar Mengen vorkommt [CONTEJEAN⁶⁾ fand in mehr als $\frac{3}{4}$ aller untersuchten Landpflanzen Natron], und in den übrigen Fällen mögen wenigstens Spuren von Natron sich finden. Doch gelingt es nach DÉHÉRAIN⁷⁾, Pflanzen in künstlicher Kultur völlig natronfrei zu erhalten, ohne daß ihrem Gedeihen irgend ein Eintrag geschehen würde (*Phaseolus*, Kartoffel). Demnach scheinen die Na-Ionen ziemlich indifferent dem Pflanzenorganismus gegenüberzustehen. Dies bestätigen übrigens auch die Versuche mit absichtlich vermehrter Natriumdarreichung, welche, solange die Lösungen nicht zu starke osmotische Wirkungen haben, anscheinend keinen Effekt ausübt. Das Kali vermag durch Natron keinesfalls ersetzt zu werden, sondern die Produktion an Pflanzensubstanz wird durch den Kaligehalt des Substrates im Verhältnisse des Minimums bestimmt⁸⁾. Die von CHARABOT⁹⁾ angegebene „beschleunigende Wirkung“ von Natriumnitrat auf die Vegetation kann auch auf der gleichzeitigen Stickstoffernährung beruhen, und ist übrigens noch nicht hinreichend analysiert. Nach LESAGE¹⁰⁾ vertragen *Pisum sativum* und *Linum grandiflorum* noch eine

1) BERTHELOT u. ANDRÉ, Compt. rend., Tome CV, p. 911 (1887). — 2) R. LÜPKE, Landw. Jahrb., Bd. XVII, p. 887 (1888). — 3) WILFARTH u. WIMMER, Zeitschr. Pflanzenkrankh., Bd. XIII, p. 82 (1903); Journ. f. Landwirtschaft., 1903, p. 129. — 4) O. MITTELSTAEDT, Chem. Centr., 1896, Bd. II, p. 632. — 5) Vgl. z. B. HÖBER, Biochem. Centr., Bd. I, No. 13 (1903). — 6) CH. CONTEJEAN, Compt. rend., Tome LXXXVI, p. 1151 (1878). Vgl. auch G. BUNGE, Lieb. Ann., Bd. CLXXII, p. 16 (1874). — 7) P. DÉHÉRAIN, Ann. sc. nat. (6), Tome VI, p. 340 (1878). — 8) Vgl. hierzu u. a. M. STAHL-SCHRÖDER, Journ. f. Landw., Bd. XLVII, p. 49 (1899). — 9) CHARABOT u. HÉBERT, Compt. rend., Tome CXXXIV, p. 1228 (1902). — 10) P. LESAGE, Rev. gén. bot., Tome II, p. 55 (1890).

Chlornatriumlösung von 5 g im Liter, ohne Schaden zu nehmen. Hingegen sind die auf salzhaltigem Boden lebenden Pflanzen, worunter besonders die Flora des Seestrandes zu erwähnen ist, entschieden auf höheren Salzgehalt des Bodens gestimmt, und LESAGE sah *Lepidium sativum* auch noch durch 2 1/2-proz. NaCl-Lösung in seinem Gedeihen nicht gehindert. Damit stimmen auch die von RICOME¹⁾ erzielten Ergebnisse überein. Strukturänderungen scheint reichlichere NaCl-Darreichung bei Nicht-Halophyten nach DASSONVILLE²⁾ nur in unbedeutendem Grade in den Geweben hervorzurufen.

Daß man typische Halophyten, wie Salsolaarten, auf Na-armem Binnenlandboden kultivieren kann, bewies schon 1818 CADET DE GASSINCOURT³⁾, später WIEGMANN und POLSTORFF, bei *Psamma arenaria* in sehr genauen Versuchen auch WEIGELT⁴⁾, doch erfuhr BATALIN⁵⁾, dem wir die ausführlichsten Untersuchungen über dieses Thema verdanken, daß die Kultur der Halophyten manche Schwierigkeit hat. Es gelingt aber sicher ohne Chlornatriumdarreichung in gewöhnlicher Erde *Salicornia herbacea* zu normaler Entwicklung und Fruchtbildung zu bringen. Die Pflanzen haben dann nicht das succulente glasige Aussehen der Seestrandexemplare, sondern sind dunkelgrün, undurchsichtig, dünner und zeigen auch mancherlei anatomische Differenzen. Will man normale Salicornien in Kochsalzkultur erhalten, so ist es vorteilhaft, etwas Magnesiumsalz darzureichen. Hier entfaltet also das Na sicher Bildungsreizwirkung, welche durch isosmotische Lösungen anderer Salze nicht erzeugt wird. Sonst ist jedoch bisher kein sicherer Fall spezifischer Natronwirkung bei Pflanzen bekannt. Daß aber das Na-Ion Wirkungen auf Protoplasma entfaltet, geht aus den schönen Untersuchungen von OVERTON⁶⁾ über die Erhaltung der Erregbarkeit der Muskeln durch Na-Ionen hervor. Li-Ionen können an Stelle von Na-Ionen mit demselben Erfolge treten. Kali hat hingegen diese Wirkung ebensowenig wie Rb und Cs.

Lithium läßt sich in spektroskopisch nachweisbaren Spuren sehr häufig in Pflanzen auffinden, wie besonders FOCKE, TSCHERMAK und HEIN⁷⁾ gezeigt haben. Als besonders stark Li-haltig werden Arten von *Carduus*, *Cirsium*, *Cnicus* angeführt, viele Solanaceen, sodann Ranunculaceen, von letzteren besonders *Thalictrum*arten und *Adonis aestivalis*. Daß schon sehr kleine Dosen von Li-Ionen schädliche Wirkungen verursachen, geht aus den Wasserkulturversuchen von NOBBE⁸⁾ und von GAUNERSDORFER⁹⁾ hervor. Nach den Befunden von HEIN ist aber selbst bei lithionreichen Pflanzen, wie *Thalictrum*, der Li-Gehalt keine regelmäßige Erscheinung.

Auch Spuren von Rubidium und Caesium wurden als natürlich vorkommende Pflanzenbestandteile sichergestellt. Das letztere wies v. LIPP-

1) H. RICOME, Compt. rend., 13. Juli 1903. — 2) CH. DASSONVILLE, *ibid.*, Tome CXXV, p. 794, 856 (1898). Über Wirkungen von Salzlösungen auf Kulturpflanzen auch STEGLICH, Zeitschr. Pflanzenkrankh., Bd. XI, p. 31. — 3) CADET DE GASSINCOURT, Journ. pharm., 1818, p. 381; WIEGMANN u. POLSTORFF, l. c., 1842, p. 42. — 4) WEIGELT, Ber. sächs. Ges., Bd. XXI, p. 19 (1869). — 5) A. BATALIN, Regeln Gartenflora, Bd. XXV, p. 136 (1876); Bot. Centr., Bd. XXI, No. 8 (1885); *ibid.*, Bd. XXVII, p. 92 (1886). — 6) E. OVERTON, Pflüg. Arch., Bd. XCII, p. 346 (1902); Bd. CV, p. 179 (1904). — 7) FOCKE, Bot. Ztg., 1873, p. 94; Just. bot. Jahresber. 1873, p. 291; Verh. naturw. Ver. Bremen, Bd. V, p. 451 (1876); E. TSCHERMAK, Zeitschr. landw. Versuchswes. Österr., Bd. II, p. 260 (1899); HEIN, Just. bot. Jahresber., 1899, Bd. II, p. 185. — 8) NOBBE, Landw. Versuchstat., Bd. XIII, p. 399 (1870). — 9) GAUNERSDORFER, *ibid.*, Bd. XXXIV, p. 175 (1887).

MANN¹⁾ spektroskopisch in der Asche der Blätter und Wurzeln der Zuckerrübe nach.

Der Reichtum an Alkalimetallen ist in manchen Bodenarten sehr groß [„Alkaliböden“²⁾ und dort, wo leicht lösliche Alkalisalze in großer Menge vorkommen und bei trockenem Wetter als Auswitterung den Boden bedecken, wie in der Aral-Kaspischen Niederung, in Turkestan, in Colorado, sehen wir eine typische halophytische Vegetation auftreten³⁾. Neben Kochsalz bedingt auch das Vorkommen von Natriumkarbonat die Nichteignung solcher Böden für viele andere Pflanzen.

Weil die in Wasserkulturen dargereichten Salze ebenfalls in großer Verdünnung vorhanden sind, handelt es sich, wie im natürlichen Boden, um Aufnahme der Ionen, also bei den Alkalisalzen um die Kationen K^+ , Na^+ . Da die Aufnahme von Anionen und Kationen eines Salzes durch die Wurzeln nicht in gleichem Maße sich vollziehen muß, ist es theoretisch möglich, daß z. B. aus einer Lösung von salpetersaurem Salz das Anion NO_3 reichlicher verbraucht wird als das K -Ion oder Na -Ion. So erklärt sich vielleicht die ältere Beobachtung von KNOP⁴⁾ über Auftreten alkalischer Reaktion in nitrathaltiger Nährlösung, die übrigens in neuerer Zeit nicht wiederholt worden ist. Die von A. C. HOF⁵⁾ empfohlene „Reaktion auf Alkali“ mit Hilfe ätherischer Lösung von Tetraajodfluorescein, welche in nicht dissoziiertem Zustand gelb ist, bei Bildung von Ionen der Säure aber rote Färbungen gibt, halte ich für keine verlässliche Probe zu dem angegebenen Zwecke.

II. Magnesia und Kalk. Vor Anwendung der Wasserkulturmethode hatten verschiedene Beobachter, wie FÜRST SALM-HORSTMAR und VOGEL⁶⁾, zwar die Nützlichkeit der Magnesiarreichung für verschiedene Fälle erkannt, doch noch nicht so klar die Unentbehrlichkeit des Magnesiums erwiesen, wie es später allen Forschern gelang, welche sich der Wasserkulturmethode bedienten. Wir wissen heute, daß Magnesiumverbindungen wohl keinem Protoplasten fehlen, und mit geeigneten Reaktionen⁷⁾ kann man sehr häufig in frischen Gewebsschnitten Mg nachweisen. SESTINI⁸⁾ meinte in neuerer Zeit Anhaltspunkte dafür zu besitzen, daß das Beryllium (welches übrigens in der Asche von Pflanzen von Beryll- und Turmalinboden der Insel Elba in kleiner Menge vorkommend gefunden wurde) das Magnesium in seinen Wirkungen ersetzen könne, mindestens während der Ausbildung der Vegetationsorgane. Doch haben sich in den Untersuchungen von BENECKE⁹⁾ diese Ansichten als unhaltbar herausgestellt und die Wirkung der Mg -Ionen ließ sich bisher durch keine andere Substanz auch nur annähernd erreichen.

Auch die Notwendigkeit der Kalkzufuhr für Pflanzen mit künstlichem mineralischen Nährboden entging den älteren Beobachtern nicht und ist

1) V. LIPPMANN, Ber. chem. Ges., Bd. XXI, p. 3492 (1888). — 2) Vgl. P. KOSSOWITSCH, Die Alkaliböden, Journ. f. exper. Landwirtsch., Bd. IV (1903), p. 43 (russisch mit deutschem Resümee); J. B. DAVY, Agricult. exp. station. Univ. of California, 1898; F. W. TRAPHAGEN u. W. M. COBLEIGH, Journ. Amer. chem. soc., Vol. XXI, p. 753 (1899). — 3) Vgl. die von MAC DOUGAL, The Plant World, Vol. VI, p. 249 (1903) gegebenen instruktiven Vegetationsansichten aus dem Carnegie-Institution-Laboratorium in Tucson, Arizona. — 4) W. KNOP, Landw. Versuchstat., Bd. III, p. 295 (1861); Bd. IV, p. 137 (1862). Auch STOHMANN, Lieb. Ann., Bd. CXXI, p. 285 (1862). — 5) A. C. HOF, Bot. Centr., Bd. LXXXIII, p. 273 (1900). — 6) A. VOGEL jun., Lieb. Ann., Bd. LXXVIII, p. 195 (1851). — 7) Vgl. u. a. O. RICHTER, Sitz.-Ber. Wien. Akad., Bd. CXI (I), p. 171 (1902). — 8) F. SESTINI, Le staz. sperim. agrar. ital., Vol. XV, p. 290 (1888); Vol. XX, p. 256 (1891); Studi nel Laborat. chim. agrar. Pisa, 1893, p. 10; Chem. Centr., 1888, Bd. II, p. 1622. — 9) W. BENECKE, Jahrb. wiss. Bot., Bd. XXVIII, p. 519 (1895); Ber. bot. Ges., Generalvers.-Heft, p. 112 (1894).

für zahlreiche Fälle leicht festzustellen. Später erwarb sich besonders BOEHM¹⁾ große Verdienste um das Studium der Erscheinungen des Kalkhungers, welche an Bohnenkeimlingen frühzeitig und sehr prägnant hervortreten. Früher war öfters die Ansicht geäußert worden, daß Kalk und Magnesia einander vertreten können, und noch bei MOHL findet sich diese Anschauung, die erst durch die Wasserkulturversuche bestimmt widerlegt werden konnte, wiedergegeben. Als WOLFF²⁾ in steigendem Verhältnis den Kalk in Haferkulturen durch Mg ersetzte, fand er folgende Ernteergebnisse:

$\frac{1}{4}$	des Kalkes ersetzt durch MgO	37,873 g Stroh	16,555 g Körner
$\frac{1}{2}$	" " " " "	42,419 " "	22,658 " "
$\frac{3}{4}$	" " " " "	29,963 " "	15,201 " "
$\frac{7}{8}$	" " " " "	25,185 " "	10,186 " "

dabei spielt allerdings ein physiologisches Gleichgewicht zwischen Ca und Mg eine bedeutende Rolle, wie in neuerer Zeit erkannt wurde. Zuerst beobachteten dies wohl RAUMER und KELLERMANN³⁾, in deren Versuchen deutlich hervortrat, daß Pflanzen ohne Kalk und ohne Mg nicht so rasch zugrunde gehen, als wenn die Nährlösung zwar Mg-Salz, aber keinen Kalk enthält. Sowohl BOEHM als später LIEBENBERG⁴⁾ und RAUMER beobachteten bei Kalkhunger große Störungen im Stofftransport, und es ist eine von vielen Autoren geäußerte Meinung, daß die Funktionen des Kalkes im Zusammenhange mit dem Umsatz der Kohlenhydrate ständen. Doch ließen sich bisher weder sichere physiologische noch chemische Argumente für eine direkte Kalkwirkung in diesem Sinne erbringen. Die wichtige Rolle des Ca geht auch aus den Ergebnissen der Arbeiten von SCHIMPER⁵⁾, HILGARD⁶⁾, HEIDEN⁷⁾ und CLARK⁸⁾ hervor. DÉHÉRAIN⁹⁾ hatte angegeben, daß höhere Temperaturen die Erscheinungen des Kalkhungers bei Keimlingen bis zu einem bestimmten Grade nicht zum Vorschein kommen lassen. Jedoch konnte PORTHEIM¹⁰⁾ in neuerer Zeit nicht zu demselben Resultate gelangen. Der letzterwähnte Autor hat den Krankheitsverlauf bei Phaseolus sehr eingehend geschildert. Bräunung der Wurzeln, Aufhören des Wachstums derselben, braune Färbung der Gefäße und Austritt von Flüssigkeitstropfen am Hypokotyl sind hier stets wiederkehrende Symptome.

Daß Strontiumsalze bis zu einem gewissen Grade befähigt sind, an Stelle des Kalkes im pflanzlichen Organismus zu treten und daß dieselben durchaus unschädlich seien, hatte HASELHOFF¹¹⁾ aus seinen Versuchen geschlossen. Jedoch ist nach BENECKE eine Substitution des Ca-Ions durch das Sr-Ion nicht möglich und es wirkt Sr auch schwach giftig. Baryt ist noch bedeutend giftiger und kann Ca in keiner Weise ersetzen, wie schon KNOP¹²⁾ durch seine Wasserkulturversuche 1866 bewiesen hat. Sowohl Strontium- wie Baryumsalze kommen übrigens in kleinen Mengen recht verbreitet in Pflanzen vor. Von dem Holze der Rotbuche war der Baryt-

1) J. BOEHM, Sitz.-Ber. Wien. Akad., Bd. LXXI, p. 287 (1875); Landw. Versuchstat., 1877, p. 51. — 2) WOLFF, Landw. Versuchstat., Bd. X, p. 349 (1868). — 3) E. v. RAUMER u. CH. KELLERMANN, *ibid.*, Bd. XXV, p. 25 (1880); RAUMER, *ibid.*, Bd. XXIX, p. 253 (1883). — 4) v. LIEBENBERG, Sitz.-Ber. Wien. Akad., Bd. LXXXIV (I), (1881). — 5) SCHIMPER, Flora 1890. — 6) E. W. HILGARD, Forsch. Agrik.-Physik., Bd. X, p. 185 (1887); HORNBERGER, Landw. Jahrb., Bd. XI (1882). — 7) E. HEIDEN, Chem. Centr., 1888, Bd. II, p. 1439. — 8) J. CLARK, Rep. Meet. Brit. Ass. Nottingham, 1893, p. 818. — 9) DÉHÉRAIN, Encyclopéd. chim. (1885), Tome X. — 10) L. v. PORTHEIM, Sitz.-Ber. Wien. Akad., Bd. CX (I), p. 115 (1901). — 11) E. HASELHOFF, Landw. Jahrb., Bd. XXII, p. 851 (1893). — 12) KNOP, Landw. Versuchstat., Bd. VIII, p. 143 (1866).

gehalt schon SCHEELE¹⁾ bekannt und wurde wiederholt, in älterer Zeit von ECKARD²⁾, in neuerer Zeit von HORNBERGER³⁾ wiedergefunden. HORNBERGER fand auf barythaltigem Boden in 1000 Teilen Holztrockensubstanz 0,025—0,032 Teile Baryt. In der Asche findet er sich als Sulfat.

Darreichung von Kalkverbindungen als Düngemittel spielt bekanntlich in der landwirtschaftlichen Praxis eine große Rolle; doch handelt es sich in der Regel nicht um eine Melioration durch Beseitigung von Kalkarmut des Bodens, sondern um Applikation eines „indirekt wirkenden“ Düngemittels. So pflegt man die in der Praxis so vielfach erprobte günstige Wirkung von Gipsdarreichung bei Klee meist durch Umsetzung des CaSO_4 mit unlöslichen Kaliverbindungen sich verständlich zu machen⁴⁾, und wohl auch kohlensaurer Kalk und Ätzkalk mögen mindestens zum Teil ihre günstige Wirkung auf diesem Wege entfalten. Doch kommen auch Änderungen der physikalischen Bodenbeschaffenheit (Mergelwirkung!) und andere Faktoren in Betracht. Nach D. MEYER⁵⁾, dem wir besonders ausführliche Untersuchungen über den Kalkgehalt verschiedener Bodenarten und über Kalkdüngung verdanken, schwankt der Kalkgehalt in verschiedenen Ackerböden von 0,092—1,271 Proz., bei leichten Bodenarten ist er im Mittel 0,33 Proz., bei schweren 0,69 Proz. Als normaler, nach der Methode von KELLNER ermittelter, Ca-Gehalt kann 0,25 Proz. gelten; unter 0,20 Proz. sollte derselbe nicht sinken. In den meisten Fällen ist nur 25—30 Proz. des Gesamtkalkes als Karbonat zugegen. Als Kalkersatz wirkte Karbonat entschieden am vorteilhaftesten. Da die Pflanzenwurzeln reichlich CO_2 produzieren (vgl. p. 872), so spielt, wie schon LASSAIGNE⁶⁾ erkannte, die Löslichkeit des Calciumkarbonates und Phosphates in CO_2 -haltigem Wasser eine wichtige Rolle bei der Aufnahme des Kalkes aus dem Boden durch die Wurzeln. Auch kommen die mannigfachen chemischen Wirkungen durch den Stoffwechsel der Bodenmikroben bei der Aufschließung der Kalksalze im natürlichen Bodensubstrate wesentlich in Betracht⁷⁾. Wenn die Kalkverbindungen in die Zelle eintreten, bieten sich wieder gänzlich geänderte Lösungsverhältnisse dar, und schon z. B. der Zuckergehalt der Lösungsmittel in der Zelle muß die Löslichkeit der schwerlöslichen Kalksalze namhaft besser gestalten als im umgebenden Medium⁸⁾.

An Versuchen, die Verbindungen des Kalkes in der Pflanze nach ihrer Löslichkeit in Wasser, Säuren etc. in Gruppen zu gliedern und quantitativ zu bestimmen, liegen wohl kaum andere Angaben, als jene von Aso und LOEW⁹⁾ vor. LOEW fand in 100 Teilen Trockensubstanz von

1) SCHEELE, Opusc. chem. et phys., Vol. I, p. 258 (1788). — 2) G. E. ECKARD, Lieb. Ann., Bd. C, p. 294 (1856). — 3) R. HORNBERGER, Landw. Versuchstat., Bd. LI, p. 473 (1899). Fernere Lit.: FORCHHAMMER, Lieb. Ann., Bd. XCV, p. 84 (1855); DWORZAK, Landw. Versuchstat., Bd. XVII, p. 398 (1874); v. LIPPMANN, Ber. chem. Ges., Bd. XXX, p. 3037 (1897). — 4) Vgl. hierzu A. MAYER, Düngerlehre, Lehrb. Agrik.-Chem., Bd. II (2), p. 191 (1902), 5. Aufl. Ferner auch GRAF ZUR LIPPE, Fühlings landw. Ztg., 1878, p. 728. — 5) DIEDR. MEYER, Landw. Jahrb., Bd. XXIX, p. 913 (1900); Bd. XXX, p. 619 (1901); Bd. XXXIII, p. 371 (1904). — 6) J. LASSAIGNE, Ann. chim. phys. (3), Tome XXV, p. 346 (1849); Compt. rend., Tome XXVIII, p. 73 (1849). — 7) Über dieses noch nicht genügend untersuchte Thema vgl. A. STALSTRÖM, Centr. Bakt. (II), Bd. XI, p. 724 (1904). — 8) Löslichkeit des Kalkes in zuckerreichen Flüssigkeiten: J. WEISBERG, Bull. soc. chim. (3), Tome XXI, p. 773 (1899). — 9) K. Aso, Bull. Agric. Coll. Tokyo, Vol. V, p. 239 (1902).

	Ca löslich in		
	I Wasser	II Essigsäure	III Salzsäure
Kartoffel	0,332	0,875	1,586
Buchweizen	0,056	0,367	1,524
Klee	0,858	0,742	0,489
Gerste	0,438	0,259	Spur

Die wasserlöslichen Kalkverbindungen treten gegen die wasserunlöslichen also sehr zurück. Das Ca-Oxalat gehört in Gruppe III. Übrigens ist Näheres über die Ca-Verbindungen im einzelnen noch nicht bekannt. Im Einklange mit früheren Angaben von CHURCH (vgl. p. 792) fand Aso in weißen Blattpartien von panachierten Arundoblättern weniger Kalk, als in den grünen Teilen.

Wie bereits erwähnt, ist für die Pflanzenproduktion und die Ökonomie der Ernährung das Verhältnis zwischen den im Substrate vorhandenen Mengen von Kalk und Magnesia von hoher Bedeutung. Nachdem schon 1883 RAUMER darauf aufmerksam wurde, daß Pflanzen bei Abwesenheit von Kalk im Nährsubstrat früher zugrunde gehen, wenn Mg-Salz geboten ist, als wenn auch dieses fehlt, beobachtete LOEW¹⁾ dieselbe schädliche Wirkung von Mg-Salzen bei kalkfrei gehaltenen Spirogyren. LOEW und HONDA²⁾ konnten sodann auch für junge Pflanzen von *Cryptomeria*, *Thuja* und *Pinus densiflora* sicherstellen, daß diese Coniferen auf Kalkboden auch dann noch gedeihen, wenn die vorhandene Mg-Menge relativ sehr gering ist; ferner, daß die Eignung des Bodens sehr deutlich abnimmt, wenn die Mg-Menge darin die Ca-Menge bedeutend übertrifft. Es studierte sodann Aso³⁾ an Wasserkulturen von Gerste, Weizen, Reis, Sojabohne und *Allium Cepa* planmäßig dieses Verhältnis und suchte das optimale Verhältnis zwischen Ca und Mg zu ermitteln. Dasselbe war nicht überall gleich. Während für junge *Triticumpflanzen* und Reis das beste Verhältnis $\text{CaO}:\text{MgO} = 1:1$ war, entwickelte sich Gerste am besten, wenn doppelt so viel Ca geboten war als Mg, *Soja hispida*, wenn der Kalkgehalt der Nährlösung den Mg-Gehalt um das 2-3fache übertraf; für *Allium* waren die Relationen 2:1 und 1:1 die besten. Im Anschlusse daran stellte FURUTA⁴⁾ fest, wie die Kalk- und Magnesiadüngung im Boden vorgenommen werden muß, damit der beste Ertrag erzielt werde. Er fand das optimale Verhältnis von $\frac{\text{CaO}}{\text{MgO}}$ für

Buchweizen $\frac{3}{1}$, für Kohl $\frac{2}{1}$ und für Hafer $\frac{1}{1}$. Für Gewächse mit großen Blattflächen erwies sich im allgemeinen ein relativ höherer Kalkgehalt des Substrates als notwendig. Ist der Kalkgehalt im Verhältnisse zum Mg-Gehalte des Substrates vorteilhaft, so entwickeln sich sehr reichlich Wurzelhaare, während bei zu reichlicher Gegenwart von Mg die Wurzelentwicklung leidet. O. LOEW⁵⁾ hat hierauf, auf den Erfahrungen seiner Schüler fußend, die Wichtigkeit der Ermittlung des „Kalkfaktors“, wie das Verhältnis $\frac{\text{CaO}}{\text{MgO}}$ im Substrate genannt wurde,

1) O. LOEW, Flora 1892, p. 381. — 2) LOEW u. HONDA, Bull. Agric. Coll. Vol. II, No. 6 (1896). — 3) K. Aso, ibid., Bd. IV, p. 361 (1902); Bd. VI, p. 97 (1904). Auch T. KATAYAMA, ibid., Vol. VI, p. 103 (1904). — 4) T. FURUTA, ibid., p. 371. — 5) O. LOEW, The Relation of Lime and Magnesia to Plant Growth, Washington 1901; Bull. Agric. Coll. Tokyo, Vol. IV, p. 381 (1902).

in ausführlicher Darlegung hervorgehoben. Resultate, welche mit allen diesen Feststellungen übereinstimmen, haben auch die Studien von Aso¹⁾ über die auf allzu Mg-reichem Boden an Morus auftretende Blattkrankheit ergeben, sowie die Experimente, welche DAIKUHARA²⁾ anstellte, um das bestwirkende Verhältnis von $\frac{\text{CaO}}{\text{MgO}}$ für Phaseolus zu erfahren. Es ist aber auch auf die Arbeiten von ULBRICHT³⁾ und besonders jene von BRUCH⁴⁾ hinzuweisen, welche diese Tatsachen teilweise noch von anderen Seiten beleuchten. LOEW war bei seinen Studien zu dem allgemeinen Resultate gekommen, daß ein Organ um so mehr Kalk enthalte, und einen um so größeren „Kalkfaktor“ benötige, je größer seine Zellmasse sei, und daß „Kalkproteinverbindungen“ in Zellkern und Chloroplasten in solchen Organen in viel größerer Quantität vorhanden sein müßten. Bei magnesiumreicher und kalkarmer Nahrung soll sich nach LOEWs Hypothese das Mg an Stelle des Ca setzen, was Desorganisationserscheinungen an Kern und Chlorophyllkörnern zur Folge hätte⁵⁾. Auch verdanken wir LOEW die Kenntnis der interessanten Tatsache, daß Oxalsäure ähnliche toxische Wirkungen entfaltet, wie allzureichliche Mg-Zufuhr. Dies deutet LOEW ebenfalls dahin, daß die Oxalsäure den „Kalkproteinverbindungen“ den Kalk entreiße, und infolge dieses Umstandes Degenerationserscheinungen, ähnlich wie Mg-Zufuhr, bedinge. Gerade die parallelen, durch Oxalsäure verursachten Erscheinungen müssen uns jedoch auf den Gedanken bringen, daß die Mg-Wirkung nichts Spezifisches ist, sondern Symptome bedingt, welche auf anderem Wege ebenfalls hervorgerufen werden können. In der Tat berichtete BENECKE⁶⁾, daß auch andere Salze und Salzgemische ($\text{KNO}_3 + \text{KH}_2\text{PO}_4$) Erkrankungen bei Wasserkulturpflanzen erzeugen können, die genau wie die von LOEW studierte Mg-Wirkung durch Ca-Zusatz paralytisiert werden können. LOEW gab in letzter Zeit an, daß Baryt und Strontian ähnliche Wirkungen entfalten, wie Magnesia. Doch konnte BRUCH nicht finden, daß sich Kalkmangel in Ca-freien Lösungen durch Ba oder Sr heilen läßt. BRUCH fand zwar, daß Weizenkeimlinge in reinen Mg-Salzlösungen länger am Leben blieben, als in kalkfreien, alle übrigen notwendigen Salze enthaltenden Nährlösungen; doch bestreitet er, daß immer der Tod der Pflanzen in Ca-freien Lösungen früher eintreten müsse, als in Ca- und Mg-freien Kulturen. Ich will schließlich auf die Arbeiten von DOJARENKO⁷⁾ und GÖSSEL⁸⁾ hinweisen, die gleichfalls gezeigt haben, daß die physiologischen Wechselbeziehungen zwischen Ca und Mg nicht so einfach liegen, wie sie die LOEWsche Hypothese darstellt, und der Kalk nicht schlechtweg einen Mg-Überschuß paralytisiert. Alles in allem, haben wir es mit komplizierten physiologischen Gleichgewichtserscheinungen zu tun, an denen Ca und Mg hervorragend beteiligt sind, und ich will daran erinnern, daß es nicht ohne Analogon dasteht, daß das Ca-Ion entgiftende Wirkungen besitzt. LOEB⁹⁾ fand, daß die Eier des Teleostiers

1) Aso, Bull. of Coll. of Agric. Tokyo, Vol. V, p. 495 (1903). — 2) G. DAIKUHARA, *ibid.*, p. 501. — 3) R. ULBRICHT, Landw. Versuchstat., Bd. LII, p. 383 (1899); Bd. LVII, p. 103 (1902). — 4) P. BRUCH, Landw. Jahrb. 1901, Erg.-Bd. III, p. 127. — 5) Vgl. O. LOEW, l. c., u. Landw. Jahrb., 1902 u. 1903; Flora 1903, p. 489, und früher Flora 1892, p. 381; Bot. Centr., Bd. L, p. 72 (1892); Landw. Jahrb., Bd. XXXIV, p. 131 (1905). — 6) BENECKE, Bot. Ztg., 1898, Abt. I, p. 93; 1903, Abt. I, p. 79; 1904, Abt. II, p. 115. — 7) A. DOJARENKO, Bot. Centr., Bd. XCV, p. 470 (1904). — 8) FR. GÖSSEL, Verhandl. Ges. deutsch. Naturf. Kassel, 1903, Bd. II (1), p. 101. — 9) J. LOEB, Amer. Journ. Physiol., Vol. III, p. 327 (1900); Pflüg. Arch., Bd. LXXX, p. 329 (1900); Bd. LXXXVIII, p. 68 (1902).

Fundulus in reiner, dem Seewasser isotonischer NaCl-Lösung rasch zugrunde gehen, daß man aber durch eine Reihe mehrwertiger Kationen die schädliche Wirkung des Na-Ion äquilibrieren kann. 1 Äquivalent Ca-Ionen entgiften 1000 Äqu. Na-Ionen! Froschmuskeln zucken andauernd in Lösungen von Na-Salzen, hören aber auf nach Zusatz einer kleinen Menge eines mehrwertigen Ions, wie Ca, Sr, Mg, Be, Co, Mn, Al [LOEB ¹⁾]. Für die Mineralstoffernährung der Wurzeln sind diese Fragestellungen nun ebenfalls da und harren ihrer experimentellen Beantwortung. Die LOEWSche Hypothese erklärt wohl einen Teil der Erscheinungen, doch glaube ich, daß sie nicht von genügend allgemeinen Gesichtspunkten aus die Sachlage beurteilt, wenn sie einseitig den ja unlegbar in vielen Fällen sehr wichtigen Antagonismus zwischen Ca und Mg hierbei in den Vordergrund stellt.

III. Das Eisen und andere Schwermetalle. Es gelang 1843 zuerst E. GRIS ²⁾ nachzuweisen, daß bei gänzlicher Abwesenheit von Eisenverbindungen im Substrate die Blätter der Pflanzen bleichstüchtig, chlorotisch werden, und daß man diese Erkrankung durch Darreichung von Eisensalzen in kleiner Menge sicher heilen könne. SALM-HORSTMAR konnte diese Entdeckung voll bestätigen, und Untersuchungen von J. SACHS ³⁾, STOHMANN ⁴⁾, MOLISCH ⁵⁾ haben diese merkwürdige Erscheinung, welche durch die Konstatierung der Abwesenheit von Eisen im Chlorophyllfarbstoff (Bd. I p. 463) noch interessanter geworden ist, in allen Details mit Evidenz sichergestellt. Gewöhnlich fügt man den Wasserkulturen etwas Eisenphosphat, Eisensulfat oder Eisenchlorid zu, also mit gleichem Erfolge das zwei- und dreiwertige Eisen-Ion. Doch sind auch eine Anzahl komplexer eisenhaltiger Ionen und wahrscheinlich auch eisenhaltige Nicht-elektrolyte mit Erfolg anwendbar. So kann Ferrocyankalium nach KNOP ⁶⁾ und WAGNER ⁷⁾ statt der einfachen Fe-Ionen dargereicht werden, auch weinsaures Eisenoxydkali u. a. komplexe Ionen. Doch wäre eine systematische Prüfung erwünscht, welche Eisenverbindungen tauglich sind. MOLISCH hat gezeigt, daß so kleine Eisenmengen ausreichend sind, daß bei Phaseolus multiflorus ohne Amputierung der Kötyledonen nie rein weiße Blätter zu erzielen sind, hier genügt offenbar der in den Keimblättern vorhandene Eisenvorrat, um auf sehr lange Zeit hochgradige Chlorose zu verhindern.

In Wiese, Feld und Wald ist Chlorose keine häufige Erscheinung; in Gärten aber, wo es gilt, das Wachstum der Pflanzen möglichst üppig und schnell zu gestalten, gehört diese Erkrankung nicht zu den Seltenheiten, und SACHS hat zu ihrer Heilung treffliche praktische Ratschläge gegeben (1888 l. c.). Besonders die Fälle, in denen man im Freien ganz vereinzelte chlorotische Pflanzenindividuen unter vielen Hundert normalen Pflanzen findet, weisen darauf hin, daß nicht immer ausge-

1) J. LOEB, Pflüg. Arch., Bd. XCI, p. 248 (1902); Bd. CI, p. 340; Bd. CIII, p. 503 (1904). Vgl. auch C. HERBST, Arch. Entwicklungsmech., Bd. XVII, p. 306 (1904). Nach SABBATANI (Chem. Centr., 1902, Bd. II, p. 1331) gibt es auch einen Antagonismus zwischen Trinatriumcitrat u. Ca. Für die Ciliarbewegung vgl. R. S. LILLIE, Amer. Journ. of Physiol., Vol. X, p. 419 (1904). — 2) EUSEBE GRIS, De l'action de comp. ferrug. sur la végétation, 1843. Ferner A. GRIS, Ann. chim. phys. (4), Tome VII, p. 201 (1857). — 3) J. SACHS, Flora 1862; Experimentalphysiologie (1865), p. 142; Naturwiss. Rundschau, 1886, p. 257; Arb. bot. Inst. Würzburg, Bd. III, p. 433, 559 (1888). — 4) STOHMANN, Landw. Versuchstat., Bd. VI, p. 350 (1864). — 5) H. MOLISCH, Pflanze u. Eisen (1892), p. 90. — 6) KNOP, Ber. sächs. Ges. Leipzig, (1869), Bd. XXV, p. 8. — 7) WAGNER, Landw. Versuchstat., Bd. XIII, p. 74 (1870).

sprochener Eisenmangel im Bodensubstrat die Chlorose erzeugen muß. Abnorm gesteigerter Eisenbedarf, wie er bei sehr raschem Wachstum von zurückgeschnittenen Baumkronen eintreten kann, genügt, um wenigstens schwach und vorübergehend Chlorose zu erzeugen. Daß Stoffwechselanomalien es ebenfalls bedingen können, daß einzelne Sprosse für ihr Wachstum nicht genügend Eisen erhalten, ist leicht möglich, und so mögen sich viele noch nicht hinreichend aufgeklärte Vorkommnisse von Chlorose im Freien erklären. Auch die von HEINRICHER¹⁾ bei autotroph gezüchteten Hemiparasiten aus den Gattungen *Euphrasia* und *Odontites* beobachteten Chloroseerscheinungen gehören in dieses Gebiet mit hinein. Wenn auch Spuren von Eisen keinem Ackerboden fehlen, und die Menge, wie die Erfahrung lehrt, stets ausreichend ist, um Chlorose der Pflanzen zu verhindern, so kann es besonders bei sehr gesteigerter Pflanzenproduktion nicht ohne Vorteil in bestimmten Fällen sein, Eisendüngung anzuwenden. Hierbei ist auch zu beachten, daß die Eisenverbindungen durch chemische Reizwirkungen die Pflanzenproduktion entschieden steigern, sobald ihre Dosis nicht ein gewisses Maximum überschreitet. Dieses liegt aber nach THOMSON²⁾ sehr niedrig. Schon 0,0005 Proz. lösliches Eisensalz tötet in einigen Tagen die Würzelchen von Wasserkulturpflanzen ab, und zweifellos könnten durch größere Beimengungen von Eisenvitriol zum Dünger, wie es zu Desinfektionszwecken bei Abtrittdünger vorkommen kann, eventuell Schädigungen von Kulturen eintreten³⁾. Doch erfolgen rasch Umsetzungen der löslichen Eisensalze im Boden, und es ist eine bekannte Tatsache, daß im Humusboden die zugeführten Eisenverbindungen bald in unlösliche Formen übergeführt werden, teils durch chemische Umsetzungen, teils mögen auch Speicherungs-, Lösungs- und Adsorptionswirkungen mit in Frage kommen. Mehrfach wurde über günstige praktische Erfolge durch Eisensulfatdüngung berichtet, so von KÖNIG⁴⁾ und besonders von GRIFFITHS⁵⁾. Vielleicht sind hierbei tatsächlich chemische Reizwirkungen im Spiele, doch wird von KELLNER⁶⁾ und anderen Agrikulturchemikern, eine „indirekte“ Wirkung der Eisensulfatdüngung durch Aufschließung und Umsetzung von Bodenbestandteilen in den Vordergrund gestellt. Durch reichliche Eisendüngung wird wohl meist der Eisengehalt der Pflanzen erheblich gesteigert werden können⁷⁾.

Es wurde von verschiedenen Seiten [SACHS, BIRNER und LUCANUS, WAGNER, RISSE, KNOP, SPAMPANI⁸⁾] geprüft, ob das Eisen in seinen physiologischen Wirkungen durch andere verwandte Grundstoffe, in erster Linie durch Mangan, durch Nickel, Kobalt, ersetzbar sei, doch wird übereinstimmend berichtet, daß dies nicht der Fall ist, und selbst Mn vermag Chlorose nicht zu heilen.

1) E. HEINRICHER, *Jahrb. wiss. Bot.*, Bd. XXXII, p. 442 (1898). — 2) A. THOMSON, *Beihfte bot. Centr.*, 1893, p. 496. — 3) Vgl. SACHSSE, *Agrik.-Chem.* (1888), p. 505. — 4) J. KÖNIG, *Landw. Jahrb.*, Bd. XII, p. 837. — 5) A. B. GRIFFITHS, *Journ. chim. soc.*, Tome XLVII, p. 46 (1885); 1883, Tome I, p. 195; 1886, Tome I, p. 114. — 6) O. KELLNER, *Landw. Versuchstat.*, Bd. XXXII, p. 365 (1886). Vgl. auch F. BRACCI u. A. SUCCI, *Just bot. Jahresber.* 1888, Bd. I, p. 22; P. PICHARD, *Compt. rend.*, Tome CXII, p. 1455 (1891). — 7) Vgl. hierzu z. B. O. v. CZADEK, *Zeitschr. landw. Versuchswes. Österr.*, Bd. VII, p. 65 (1904). — 8) SACHS, *Exper.-Phys.*, p. 144 (1865); BIRNER u. LUCANUS, *Versuchstat.*, Bd. VIII, p. 140 (1866); WAGNER, *ibid.*, Bd. XIII, p. 72 (1871); RISSE, *zit. bei SACHS l. c.*; KNOP, *Kreislauf des Stoffes* (1868), p. 614; G. SPAMPANI, *Just bot. Jahresber.*, 1891, Bd. I, p. 27.

In der Asche der verschiedenen Pflanzenorgane läßt sich das Eisen mit Leichtigkeit mit den Fe-Ionen-Reagentien nachweisen, nicht aber, wie MOLISCH (l. c., 1892) ausführlich gezeigt hat, in frischen Geweben. Die Methode, die MOLISCH zum Nachweise dieses „maskierten Eisens“ einschlug (längere Behandlung mit konzentrierter Kalilauge und nachherige Anstellung der Berlinerblauprobe mit Ferrocyankali), empfiehlt sich aus praktischen Gründen nicht, weil die Gewebe minimale Eisenspuren aus der Lauge energisch speichern. In vielen Fällen gelangt man, wie gleichfalls MOLISCH zeigte, durch Blutlaugensalz und reinste Salzsäure ebenfalls zum Ziele. Doch empfiehlt QUINCKE¹⁾ Vorsicht, da aus Ferrocyankali bei HCl-Einwirkung selbst Berlinerblau entstehen kann. Am geeignetsten dürfte wohl zum mikrochemischen Eisennachweis die Überführung in Schwefeleisen durch gelbes Schwefelammonium sein, eventuell nach vorheriger Behandlung mit BUNGES salzsaurem Alkohol bei 55° (90 Teile 95-proz. Alkohol + 10 Teile 25-proz. HCl) [MACALLUM²⁾, QUINCKE]. Daß sich, wie GRIFFITHS angab, in den Zellen Kristalle von Eisenvitriol finden können, sobald Ferrosulfat reichlich dargereicht wurde, ist wohl sicher eine Täuschung. Über die im Pflanzenorganismus vorkommenden organischen Eisenverbindungen ist noch sehr wenig bekannt. In erster Linie hat man wohl an eisenhaltige Nukleinsäuren zu denken, die auch sonst bekannt sind. Tatsächlich gewann PETIT³⁾ aus Gerstenkörnern mittelst der zur Isolierung von Nukleinen anzuwendenden Extraktionsmethoden ein eisenhaltiges Nukleinpräparat. Dasselbe soll auch durch die Wurzeln dargeboten resorbiert werden und günstig auf das Wachstum einwirken; allerdings ist nicht sicher nachgewiesen, ob das Nuklein unzersetzt zur Resorption kam. Auch SUZUKI⁴⁾ gelang es, aus Samen und Blättern mit verdünntem Alkali eine durch verdünnte Essigsäure fällbare nukleinartige Substanz zu extrahieren, welche die Hauptmenge des Gesamt-Fe enthielt. Das von STOKLASA⁵⁾ aus Zwiebeln erhaltene, dem Hämatogen BUNGES analoge Präparat konnte SUZUKI nicht darstellen. In den mit Äther, Alkohol oder Wasser hergestellten Organextrakten fand SUZUKI kein Eisen.

Das sehr reichliche Vorkommen von Eisenverbindungen in den Fruchtschalen von Trapa, welches GORUP BESANEZ⁶⁾ zuerst beobachtete und in einigen anderen Organen höherer Pflanzen wurde bereits verschiedentlich erwähnt.

Mangan und Tonerde sind fast in jeder Bodenart verbreitete Substanzen, welche in kleiner Menge fast immer zur Resorption durch die Wurzeln kommen müssen. PICHARD⁷⁾ behauptete sogar, daß das Mangan allenthalben im Pflanzen- und Tierreich in kleinen Mengen verbreitet sei. Schon die älteren Forscher, besonders FÜRST ZU SALM-HORSTMAR⁸⁾, befaßten sich mit der Frage, ob diese Substanzen eine wichtige Rolle bei der Ernährung der Pflanzen durch die Bestandteile des Bodenspielen. Durch die Wasserkulturmethode wurde später endgültig festgestellt, daß sowohl Aluminium- als Manganverbindungen durchaus entbehrlich sind, und wir wissen derzeit noch von keinem Falle, in welchem

1) H. QUINCKE, Arch. exp. Path., Bd. XXXVII, p. 183 (1896). — 2) A. B. MACALLUM, Quarterly Journ. Mic. Sci., Vol. XXXVIII, p. 175 (1895). — 3) P. PETIT, Compt. rend., Tome CXVII, p. 1105 (1894). — 4) U. SUZUKI, Bull. Agric. Coll. Tokyo, Vol. IV, p. 260 (1901). — 5) STOKLASA, Compt. rend., Tome CXXVII, p. 282 (1898). — 6) E. v. GORUP BESANEZ, Lieb. Ann., Bd. C, p. 106 (1856). — 7) P. PICHARD, Compt. rend., Tome CXXVI, p. 1882 (1898). — 8) SALM-HORSTMAR, Journ. prakt. Chem., Bd. XL, p. 302 (1847); ferner A. ADERHOLDT, Lieb. Ann., Bd. LXXXII, p. 111 (1852).

solche Verbindungen wesentlich in das Getriebe des Stoffwechsels eingreifen würden. Nur die schon in älterer Zeit bekannte Wirkung von Alaun und tonerdehaltigen Bodenarten auf die Erzeugung blauer Blüten bei *Hydrangea hortensis*, welche MOLISCH¹⁾ in neuerer Zeit bestätigt hat, ist hier zu erwähnen. Obwohl von löslichen Al-Verbindungen nur Kalialaun und Aluminiumsulfat untersucht wurden, darf man wohl annehmen, daß die Wirkung vom Al^{+++} -Ion abhängt. Sie ist aber keine spezifische, Eisensalze haben dieselbe Wirkung. Für Mangan, Ni, Co ließ sich der Effekt auf die Blütenfarbe nicht nachweisen. MOLISCH nimmt an, daß es sich um die Bildung blauer Anthokyanverbindungen handle; jedenfalls gelingt es in Schnitten, die Bläuung des roten Blütenfarbstoffes durch Al und Fe in ähnlicher Weise hervorzurufen. Näher bestimmt ist die Art der Reaktion noch nicht. Möglich, daß es sich um Bildung schwerlöslicher Al- und Fe-Phosphate im anthokyanhaltigen und alkaliphosphathaltigen Zellsaft handelt, wobei leicht alkalische Reaktion eintreten kann. Mit allen Anthokyanen scheint der Versuch nach MOLISCH aber nicht zu gelingen. Mangan kann gegebenen Falles als Wachstumsreiz wirken²⁾.

Die Tonerde- und Manganverbindungen des Bodens sind sehr wenig lösliche Stoffe und deshalb gelangt sehr wenig hiervon in die Pflanzen. Trotzdem kommen Fälle genug vor, in denen man tatsächlich von Speicherung des Al oder Mn sprechen kann. Zahlreiche Analysenergebnisse über Mn- und Al-Gehalt der verschiedenartigsten Pflanzenorgane finden sich in WOLFFS Aschenanalysen zusammengestellt, auf welche verwiesen werden kann, ebenso in verschiedenen Teilen der vorausgehenden Kapitel dieses Buches. Dort wurde auch bereits dargelegt, daß der Tonerdegehalt bei einzelnen Gewächsen, wie bei *Symplocos* oder *Lycopodium*-arten, ein relativ sehr hoher ist. In der Regel ist aber nicht über 0,5 Proz. der Reinasche an Tonerde vorhanden. Von neueren Arbeiten, welche Aluminiumbestimmungen in Pflanzenaschen ausführlicher berücksichtigt, seien jene von YOSHIDA, COUNCLER und RICCIARDI³⁾ erwähnt. Nach BERTHELOT und ANDRÉ⁴⁾ pflegen die Wurzeln mehr Tonerde zu enthalten als die Blätter. Äußerst viel Aluminium fand H. SMITH⁵⁾ im Stamm der australischen Proteacee *Orites excelsa* R. Br., woselbst Ablagerungen von basischem bernsteinsäurem Aluminium vorkommen. Die Holzasche weist 36–79,6 Proz. Aluminiumgehalt auf. Andere Proteaceen enthalten keine großen Al-Mengen.

Mangan findet sich im Boden viel spärlicher als Tonerde; trotzdem zeigen viele der erwähnten Befunde hohen Mangangehalt der Pflanzenaschen. In der Pflanzenasche ist Mangan meist als Phosphat zugegen; werden solche manganhaltige Aschen zuerst mit Wasser, und sodann mit phosphorsäurehaltiger Salpetersäure extrahiert, so verbleibt ein violetter Rückstand: nach CAMPANI⁶⁾ eine recht empfindliche Manganprobe. Von neueren Angaben über Manganvorkommen seien erwähnt

1) H. MOLISCH, Bot. Ztg., 1897, Abt. I, p. 49. Hier die ältere Literatur über den Gegenstand. — 2) Vgl. die Angaben von LOEW u. HONDA, Bull. Coll. Agric. Tokyo, Vol. VI, p. 125 (1904); FUKUTOME, *ibid.*, p. 137; ASO, *ibid.*, p. 131; NAGAOKA, *ibid.*, p. 135. — 3) H. YOSHIDA, Journ. chem. soc., 1897, Vol. I, p. 748; COUNCLER, Bot. Centr., Bd. XI, p. 97 (1889); L. RICCIARDI, Gazz. chim. ital., Vol. XIX, p. 150 (1890); R. GAZE, Apothek.-Ztg., Bd. V, p. 9 (1890). — 4) BERTHELOT u. ANDRÉ, Compt. rend., Tome CXX, p. 288 (1895). — 5) H. G. SMITH, Chem. News, Vol. LXXXVIII, p. 135 (1903). — 6) G. CAMPANI, Ber. chem. Ges., Bd. X, p. 82 (1877). Eine weitere Methode wendete J. GÖSSL an: Beiheft. Bot. Centr., Bd. XVIII (1), p. 121 (1904).

diejenigen von LIPPMANN¹⁾, Zuckerrübenasche betreffend; die Analysen von COUNCLER²⁾, die Untersuchungen von MAUMENÉ³⁾, welche für Getreide einen Gehalt von $\frac{1}{5000}$ bis $\frac{1}{15000}$ Mn an organische Säuren gebunden ergaben, ferner einen sehr hohen Gehalt der Tabakasche an Mn, Mn vorkommen in Tee, Kaffee etc.; jene von FLÜCKIGER⁴⁾ über reichliches Manganvorkommen bei *Strychnos Ignatii* Berg.; über Mangan bei *Vitis vinifera* von CAMPANI⁵⁾ und COMBONI⁶⁾. Nach FLÜCKIGER⁷⁾ sind auch die Zingiberaceen sehr manganreiche Pflanzen, und für *Trapa natans* hat schon GORUP BESANEZ den reichlichen Mn-Gehalt der Fruchtschalen aufgefunden, was FLÜCKIGER auch für andere Trapaarten bestätigte.

In welchen Verbindungen Aluminium und Mangan im Pflanzenorganismus vorkommen, ist durchaus unbekannt.

Nickel sowie Kobalt sind viel giftiger als Eisen und Mangan und wurden nur in sehr seltenen Fällen, im Eichenholze durch FORCHHAMMER⁸⁾, Kobalt auch bei australischen Proteaceen von SMITH, in pflanzlichen Geweben als aus dem Boden durch die Wurzeln aufgenommene Mineralsubstanzen nachgewiesen. Desto häufiger und verbreiteter kommen Spuren von Kupfer vor. Schon den älteren Chemikern, wie MEISSNER, DUFLOS und SARZEAU⁹⁾ war das häufige Vorkommen kleiner Kupfermengen in verschiedenartigen Pflanzenorganen bekannt. Nach VEDRÖDI¹⁰⁾ pflegen gewöhnliche Garten- und Ackerböden meist 0,06—0,08 Proz. CuO zu enthalten; die Pflanzen enthalten zum Teil mehr. VEDRÖDI fand im Eichenholze 0,06 Proz., Eichenblättern 0,02 Proz., Quercusfrüchten 0,04 Proz. CuO; Getreidearten enthielten 0,11—0,35 Proz. CuO; Buchweizen 0,87 Proz.; Faba 0,38 Proz.; Mais 0,06—0,39 Proz. CuO. In Capsicumfrüchten wurden 0,4 Proz. Cu gefunden. LEHMANN¹¹⁾ konstatierte bei Pflanzen auf kupferhaltigem Boden, einem Steinbruch, wo 1 kg Boden 2,71—3,94 g Kupfer enthielt, bei *Thymus Serpyllum* pro kg Pflanzentrockensubstanz 187,5 und 223 mg Cu, *Taraxacum officinale* 320 mg, *Galium Mollugo*: Stengel mit Blättern 83,3 mg und Wurzel 200 mg Cu; *Viola hirta*: Blätter 160,7 mg, Wurzelstock mit Wurzeln 327,3 mg, Stengel 560 mg Cu; *Festuca ovina* 395 mg CuO. Wir nehmen also mit unserer Pflanzennahrung stets Kupferspuren auf, und wenn man die Cu-Mengen aus Geschirren etc. mitberücksichtigt, so kann man nach LEHMANN die tägliche Cu-Zufuhr mit etwa 150—200 mg Cu veranschlagen. *Cicer arietinum* enthält nach PASSERINI¹²⁾ 0,82 Proz. Cu; DUCLAUX¹³⁾ fand in Cacaosamen im Nährgewebe 0,0021—0,004 Proz. Kupfer, in den Samenschalen 0,0035—0,0250 Proz. RUTHERFORD¹⁴⁾ fand zahlreiche Proben von Samen der *Strychnos nux vomica* kupferhaltig. Bei *Quercus macrocarpa* beträgt nach den von MAC DOUGAL¹⁵⁾ mitgeteilten Analysen FRANKFORTERS der

1) E. O. v. LIPPMANN, Ber. chem. Ges., Bd. XXI, p. 3492 (1888); Bd. XXX, p. 3037 (1897). — 2) COUNCLER, Bot. Centr., Bd. XL, p. 97 (1889). — 3) E. MAUMENÉ, Journ. pharm. chim. (5), Tome X, p. 229 (1884); Compt. rend., Tome XCVIII, p. 1056 (1884), ibid., p. 1416. — 4) FLÜCKIGER, Arch. Pharm., 1889, p. 145. — 5) G. CAMPANI, Gazz. chim. ital., Vol. XIV, p. 515 (1884). — 6) E. COMBONI, Just bot. Jahresber., 1888, Bd. I, p. 25; ferner RICCIARDI, l. c. — 7) FLÜCKIGER, Pharm. journ. Tr., Vol. XVI, p. 621 (1885). — 8) FORCHHAMMER, Lieb. Ann., Bd. XCV, p. 86 (1855). — 9) W. MEISSNER, Schweigg. Journ., Bd. XVII, p. 340, 436 (1816); PHILLIPS, Ann. chim., phys. (2), Tome XIX, p. 76 (1821); DUFLOS u. SARZEAU, ibid. (2), Tome XLIV, p. 334 (1830). — 10) V. VEDRÖDI, Chemik.-Ztg., Bd. XVII, p. 1932 (1894); Bd. XX, p. 399 (1896). — 11) K. B. LEHMANN, Arch. Hyg., Bd. XXIV, p. 1—83 (1895); Bd. XXVII, p. 1 (1896); TSCHIRCH, Das Kupfer, 1893. — 12) N. PASSERINI, Just bot. Jahresber., 1891, Bd. I, p. 29. — 13) DUCLAUX, Bull. soc. chim., 1872, p. 33. — 14) H. J. RUTHERFORD, Pharm. journ. Tr. (4), No. 1661, p. 343 (1902). — 15) MAC DOUGAL, Bot. Gaz., Vol. XXVII, p. 68 (1899).

Cu-Gehalt des Holzes 500 mg im Kilo Substanz. Nach MAC DOUGAL soll sich hie und da in Holzzellen, Gefäßen und Markparenchymzellen fein verteiltes metallisches Kupfer finden. Die Caryophyllaceae *Polycarpaea spirostylis* soll nach SKERTCHLY geradezu ein Indikator für kupferreichen Boden sein. Nach HECKEL¹⁾ soll die Samenschale von *Odyndea gabunensis* (Pierre) Engl. [*Quassia gabunensis*] sogar 0,698 Proz. Cu in ihrer Asche enthalten, obwohl dieser Baum nicht auf kupferreichem Boden wächst.

Die Bestimmung der kleinen Kupfermengen wurde von LEHMANN auf kolorimetrischem, von VEDRÖDI²⁾ auf gewichtsanalytischem Wege vorgenommen: die letztere verdient wohl den Vorzug, obwohl man Gefahr läuft, auch andere Stoffe mit dem Cu mitzuwägen³⁾. Als empfindliche qualitative Kupferproben wurden angegeben die Blaufärbung kupferhaltiger Lösungen beim Stehen mit überschüssigem Ammoniak und etwas Phenol oder etwas Resorcin [JAWOROWSKI⁴⁾]; ferner die Aloinreaktion (vgl. p. 533), welche nach BEITTER⁵⁾ noch in einer Verdünnung einer CuSO_4 -Lösung von 1:100,000 deutlich auftritt.

LEHMANN vermutet, daß im Organismus Kupfereiweißverbindungen vorkommen; doch ist Näheres über die Cu-Verbindungen in Pflanzen nicht bekannt. Kupfersalze wirken als Wachstumsreiz; es ist aber bei Mais nach HASELHOFF⁶⁾ schon 5 mg CuSO_4 auf 1 Liter Nährlösung deutlich toxisch; bei Bohne erzeugt die doppelte Konzentration Blattflecken.

Kein seltenes Vorkommnis bildet ferner ein ziemlich reicher Gehalt an Zink in der Asche von Pflanzen auf zinkreichem (Galmei-)Boden, was schon lange bekannt ist. RISSE⁷⁾ fand bei dem auf Galmeiboden bei Aachen wachsenden *Thlaspi alpestre* in der Asche der Wurzel 1,66 Proz., des Stengels 3,28 Proz. und der Blätter sogar 13,12 Proz. Zinkoxyd. Später wiesen LECHARTIER und BELLAMY⁸⁾ Spuren von Zink auch in Weizenkörnern, amerikanischem Mais, Gerste, Wicke, Bohnen nach, während der Nachweis bei Beta, Maisstengeln, *Trifolium* mißlang. In *Molinia altissima* vom Galmeiboden bei Raibl in Kärnten fand HATTENSAUR⁹⁾ 0,265 Proz. der Asche an Zink. Die oberschlesische Galmeiflora wurde in neuerer Zeit durch JENSCH¹⁰⁾ und LABAND¹¹⁾ untersucht. JENSCH erhielt für *Tussilago Farfara* und *Polygonum aviculare* recht hohe Werte für den Gehalt der Asche an kohlensaurem Zink:

	Tussilago			Polygonum		
	Blattstiele	Spreiten	Wurzeln	Wurzeln	Stengel	Blätter
von Halde I	2,51 Proz.	1,75 Proz.	2,90 Proz.	1,77 Proz.	2,25 Proz.	1,24 Proz.
„ „ II	3,26 „	1,63 „	2,83 „	1,93 „	2,86 „	1,49 „

Da nach BAUMANN¹²⁾ schon 1—5 mg ZnSO_4 im Liter den Grenzwert der toxischen Wirkung darstellen und auch STORP und KÖNIG¹³⁾,

1) E. HECKEL, Bull. soc. bot., Tome XLVI, p. 42 (1899). — 2) VEDRÖDI, Chemik.-Ztg., Bd. XX, p. 584 (1896). — 3) Hierzu H. PAUL u. COWNLEY, Chem. Centr., 1896, Bd. II, p. 564. — 4) A. JAWOROWSKI, Chem. Centr., 1896, Bd. I, p. 770. — 5) A. BEITTER, Ber. pharm. Ges., Bd. X, p. 411 (1900). — 6) E. HASELHOFF, Landw. Jahrb., Bd. XXI, p. 263 (1892). — 7) RISSE, zit. in SACHS, Experim.-Physiol. (1865), p. 153. Vgl. auch E. FRICKE, Chem. Centr., 1900, Bd. II, p. 769. — 8) LECHARTIER u. F. BELLAMY, Compt. rend., Tome LXXXIV, p. 687 (1877). — 9) G. HATTENSAUR, Sitz.-Ber. Wien. Akad., Bd. IC (IIb), p. 29 (1890). — 10) ED. JENSCH, Zeitschr. angew. Chem., 1894, p. 14; Chem. Centr., 1894, Bd. I, p. 281. — 11) L. LABAND, Zeitschr. Untersuch. Nabr.- u. Genußmitt., Bd. IV, p. 489 (1901). — 12) A. BAUMANN, Landw. Versuchstat., Bd. XXXI, p. 1 (1884). — 13) F. STORP, Landw. Jahrb., 1883, p. 795.

sowie NOBBE, BAESSLER und WILL¹⁾ die Zinksalze sehr toxisch fanden (schädlicher als Blei), so müssen bei den Galmeipflanzen bestimmte Schutzrichtungen getroffen sein, welche eine Berührung des Protoplasmas mit schädlichen Zinkkonzentrationen verhüten. Wahrscheinlich wird das Zink in einer außerordentlich verdünnten unschädlichen Lösung durch die Wurzeln resorbiert und dann in einer zweckentsprechenden noch näher festzustellenden Weise gespeichert. Die merkwürdige Beobachtung von STORP, wonach Zinksulfat im Dunkeln auf Gräser fast gar nicht schädlich einwirkt, während es bei belichteten Keimlingen sehr heftige toxische Effekte entfaltet, bleibt noch näher zu verfolgen. Sehr kleine Konzentrationen von Zinksalzen wirken wohl allgemein als Wachstumsreiz. Früher waren gewisse formative Reizerfolge der Zinkresorption in einigen auf Galmeiboden vorkommenden Standortsvarietäten gesehen worden (z. B. bei *Viola lutea* f. *calaminaria*), was aber nach HOFFMANN²⁾ nicht zutrifft.

Auch Blei ist mehrfach als natürlich vorkommender Pflanzenbestandteil nachgewiesen. In Molinia altissima vom bleihaltigen Boden zu Raibl in Kärnten fand HATTENSAUR 2,041 Proz. Blei in der Gesamtasche. Über Aufnahme von Bleiverbindungen durch die Wurzeln sind Angaben von PHILIPPS, NOBBE, KNOP³⁾ und anderen Forschern vorhanden. Selbst minimale Quecksilbermengen wurden als seltenes Vorkommen in Pflanzen konstatiert [GORUP BESANEZ⁴⁾]. Nachgewiesen ist ferner Thallium [BÖTTGER, KNOP⁵⁾], sodann Titan, welches schon ADERHOLDT 1852 in Pflanzen auffand. Nach WAIT⁶⁾ scheint Titan sogar nicht selten als Pflanzenaschenbestandteil vorzukommen. Dieser Autor fand an TiO_2 in der Asche von Eichenholz 0,31 Proz., Apfel- und Birnbaumholz 0,21 Proz., in Äpfeln 0,11 Proz., in Faba 0,01 Proz., Gossypiumsamen 0,02 Proz. Für Uran- und Chromverbindungen untersuchte KNOP (l. c., 1885) die Möglichkeit einer Resorption durch die Wurzeln von Mais in Wasserkultur. Er konnte aber eine Aufnahme dieser Substanzen nicht konstatieren. Hingegen gibt COUPIN⁷⁾ an, daß chromsaure Salze und Dichromate toxische Wirkungen auf keimende Gramineen entfalten. Zinngehalt wies FORCHHAMMER bei einigen Holzarten nach. Vanadin ist nach LIPPMANN⁸⁾ mitunter in nicht unerheblicher Menge in der Schlempekohle der Rübenzuckerfabrikation zu finden.

DEMARÇAY⁹⁾ wies spektralanalytisch Spuren von Vanadin, Molybdän und Chrom in der Asche von Picea, Abies, Quercus, Populus, Carpinus und Vitis nach.

IV. Phosphorsäure und Arsen. Die Wichtigkeit und Unentbehrlichkeit einer hinreichenden Versorgung der Pflanzen mit Phosphorsäure und die außerordentliche Bedeutung der diesbezüglichen Resorptionstätigkeit der Wurzeln wird schon durch die ältesten Erfahrungen auf dem Gebiete der Mineralstoffphysiologie genügend eindringlich demonstriert. Ohne Phosphorsäurezusatz angesäte Keimlinge sterben schon

1) NOBBE, BAESSLER u. WILL, Landw. Versuchstat., Bd. XXX, p. 381 (1884). — 2) H. HOFFMANN, Bot. Ztg., 1875, p. 628. — 3) PHILIPPS, Bot. Centr., Bd. XIII, p. 364 (1883); NOBBE, BAESSLER, Versuchstat., Bd. XXX, p. 416 (1884); KNOP, Ber. sächs. Ges., 1885, p. 51. — 4) GORUP BESANEZ, Lieb. Ann., Bd. CXXVII, p. 248 (1864). — 5) BÖTTGER, Jahresber. Agrik.-Chem., 1864, p. 99; KNOP, Ber. sächs. Ges., 1885, p. 50. — 6) CH. E. WAIT, Journ. Amer. chem. soc., Vol. XVIII, p. 402 (1896); CH. BASKERVILLE, ibid., Vol. XXI, p. 1099 (1899). — 7) H. COUPIN, Compt. rend., Tome CXXVII, p. 977 (1899). — 8) V. LIPPMANN, Ber. chem. Ges., Bd. XXI, p. 3492 (1888). — 9) EUG. DEMARÇAY, Compt. rend., Tome CXXX, p. 91 (1900).

nach kurzer Entwicklungszeit ab, weil ihr Phosphorsäurevorrat im Samennährgewebe aufgebraucht ist. Bei keinem anderen mineralischen Nahrungsbestandteil läßt sich der Fortgang der Resorption mit so großer Präzision verfolgen wie bei Phosphorsäure. Setzt man einer Wasserkultur das gewöhnlich als Phosphornahrung dargereichte KH_2PO_4 zu und bestimmt die Acidität der Lösung, so kann man selbst in den ersten Entwicklungsstadien der Pflanzen schon nach 24 Stunden einen erheblichen Rückgang im Aciditätstiter beobachten, indem die in H und HPO_4 schwach dissoziierten H_2PO_4 -Ionen mit großer Schnelligkeit zur Resorption gelangen. Die Orthophosphorsäure ließ sich bisher durch keine der sauerstoffärmeren Säuren des Phosphors ersetzen¹⁾, und wenn Metaphosphorsäure und Pyrophosphorsäure wirksam sind, so sind sie es nur im Wege des Überganges in Orthophosphorsäure durch Wasseraufnahme. Es ist aber auch wahrscheinlich, daß die als möglich erkannte Resorption von Glycerinphosphorsäure und Lecithinen [STOKLASA²⁾] durch Phanerogamenwurzeln mindestens partiell auf Orthophosphorsäureresorption hinausläuft, da diese organischen Phosphorsäureester im Substrate durch Bakterientätigkeit leicht gespalten werden unter Bildung von H_3PO_4 .

Im Boden finden nun die Pflanzenwurzeln die Phosphorsäure zum größten Teile als schwer lösliche Salze: Kalk-, Eisen-, Aluminiumphosphate vor, zum geringeren Teil als leichter lösliche Salze. Wie meist angenommen wird³⁾, setzen sich die Kalkphosphate, in den Boden gebracht, bald in Eisen- und Tonerdephosphate um. Ob nun letztere, speziell die Fe-Phosphate, die wichtigsten Phosphorsäurequellen des Bodens darstellen, ist mindestens als generelle Behauptung doch noch nicht erwiesen. Wie SCHLOESING⁴⁾, der Methoden zur Bestimmung der löslichen und unlöslichen Anteile der Phosphorsäure im Ackerboden ausgearbeitet hat, zeigte, ist die Menge dieser Anteile die Resultante in einem komplizierten chemischen Gleichgewichte. Man kann auch, wie zu erwarten, durch Extraktion mit verschieden stark angesäuertem Wasser einige Fraktionen von Phosphorsäure erhalten, wobei die Kalk- und Mg-phosphate die leichter löslichen, die Eisenphosphate die schwerer löslichen Anteile darzustellen scheinen. Obwohl die Pflanzenwurzeln, wie § 4 näher darlegt, über ausreichende Mittel verfügen, um sich auch die schwerlöslichen Phosphate leicht zugänglich zu machen, so spielen doch, wie SCHLOESINGS Studien⁵⁾ bewiesen, die löslichen Phosphate eine außerordentlich wichtige Rolle bei der Versorgung der Pflanzen mit Phosphorsäure. Ein Hektar Boden kann nach SCHLOESING 130—440 kg leicht lösliche H_3PO_4 enthalten, was für eine größere Zahl von Ernten an sich ausreicht. Aber die löslichen Phosphate werden in dem Maße als sie verbraucht werden, wieder auf Kosten der schwer löslichen ersetzt. Man kann den Unterschied im Gehalte an leicht löslichem Phosphat bei bebauten und unbebauten Böden leicht nachweisen, und die Menge an leicht löslichen Phosphaten ist auf kultiviertem Boden auf ein viel tieferes Niveau herabgedrückt. Läßt man Proben aus kulti-

1) Vgl. VILLE, Compt. rend., Tome LIII, p. 822 (1861); KNOP, Ber. v. landw. Inst. Leipzig, 1881, p. 31, 51. — 2) J. STOKLASA, Sitz-Ber. Wien. Akad., Bd. CIV, Abt. I, p. 712 (1895). — 3) J. LEWITZKY, Just bot. Jahresber., 1874, Bd. II, p. 867; EMMERLING, Landw. Versuchstat., Bd. LII, p. 60 (1900). — 4) TH. SCHLOESING F., Compt. rend., Tome CXXVII, p. 236, 327 (1898); Tome CXXVIII, p. 1004 (1899). — 5) SCHLOESING, ibid., Tome CXXXII, p. 1189 (1901); Tome CXXXIV, p. 53 (1902); ibid., p. 1383. Nach PRIANISCHNIKOW, Ber. Botan. Ges., Bd. XXIII, p. 8 (1905) ermöglicht Zufuhr von NH_4 -Salzen leichte Ausnützung der schwerlöslichen Phosphate, während Nitratarreichung diesen Effekt nicht äußert.

vierten Boden nun einige Monate lang in feuchtem Zustande ohne Pflanzenwuchs liegen, so kann man eine erhebliche Zunahme an wasserlöslichem Phosphat nachweisen. Unstreitig sind hierbei die chemischen Faktoren zur Herstellung des neuen Gleichgewichtes von erheblicher Wirkung. Zu untersuchen wäre aber wohl noch, ob nicht die Bodenmikroben hierbei irgendwie direkt oder indirekt beteiligt sind. Übrigens ist auch auf die organischen Phosphorverbindungen im Boden in ihrer Bedeutung für die höheren Pflanzen noch nicht geachtet worden¹⁾.

Da mit der Ernte, besonders bei Körnerfrüchten, sehr erhebliche Phosphorsäurequantitäten den Kulturen für immer entzogen werden, bildet die Frage des Wiederersatzes der Phosphorsäure eines der wichtigsten Probleme der Landwirtschaft. Die wissenschaftliche Seite der Frage ist weit davon entfernt, einen befriedigenden Stand erreicht zu haben, und die zahlreichen Widersprüche in Theorie und Praxis zeigen, wie verwickelte Verhältnisse hier vorliegen. Sollen lösliche oder unlösliche Phosphate angewendet werden? Daß Darbietung leichter löslicher Phosphate Vorteile hat, war a priori wahrscheinlich, und auf dieser Basis ruht die Fabrikation und Anwendung der unterschiedlichen aus schwer löslichen Phosphaten durch Säureaufschließung erhaltenen Präparate (Superphosphate), sowie die Bewertung der Phosphorsäuredünger des Handels nach dem Gehalte an „citratlöslicher Phosphorsäure“, welcher nach der auf den Vorschlägen P. WAGNERS beruhenden Vereinbarung²⁾ mittelst Ammoniumcitrat bestimmt wird. Wenn auch die Grundlage der Überlegung richtig ist, so kann doch unter Umständen Anwendung schwerlöslicher Phosphate praktisch Vorteil haben, und so hat DAFERT und REITMAIR³⁾ neuestens direkt in Abrede gestellt, daß hochcitratlösliche Thomasschlacke besser wirke als niedrigcitratlösliche. Jedenfalls spielt dabei der Ort, wo die Phosphorsäure sich ansammelt, eine wichtige Rolle. Geschieht dies in der Nähe der Wurzeln, so wirkt das Phosphat ausgezeichnet, sammelt es sich von den Wurzeln entfernt an, so muß die Wirkung in jedem Falle geringer sein. Das Phosphat kann tiefer oder minder tief in den Boden eindringen, bevor ein Gleichgewichtszustand mit den Bodenbestandteilen hergestellt ist, und kann selbst in der obersten Bodenschicht schon zurückgehalten werden [CRAWLEY⁴⁾]. Andererseits hat man in der auf lange Zeit verteilten und nachhaltigen Wirkung schwerlöslicher Phosphate, wie Thomasschlacke, tatsächlich nicht selten praktische Vorteile erzielen können. In analoger Weise ist es wohl auch verständlich, wie Anwendung grobkörnigen und sehr fein pulverisierten Phosphatmaterials günstige Wirkungen entfalten kann⁵⁾. Noch mehr Aufgaben, welche zum Teile hervorragende praktische Bedeutung besitzen, stellen sich uns in der Beurteilung,

1) Aso, Bull. Coll. Agric. Tokyo, Vol. VI, p. 277 (1904) hält die Hauptmenge des organisch gebundenen P im Boden für „Nukleinphosphor“. — 2) Über die Methode vgl. z. B. J. KÖNIG, Untersuch. landw. wicht. Stoffe, 2. Aufl., p. 161 (1898). Über Superphosphate: J. STOKLASA, Chem. u. physiol. Studien üb. Superphosphate, Berlin 1896. Über PO_4 -Bestimmungen im Boden ferner A. PAGNOUL, Ann. agronom., Tome XXIV, p. 649 (1900). Über Fällung freier H_3PO_4 in CO_2 -haltigen gesättigten Ca-Dikarbonatlösungen als Tricalciumphosphat: TH. SCHLOESING, Compt. rend., Tome CXXXI, p. 211 (1900). Von neueren Gesichtspunkten aus haben F. K. CAMERON u. L. A. HURST, Journ. Amer. chem. soc., Vol. XXVI, p. 885 (1904) die Löslichkeit der Phosphate behandelt. — 3) DAFERT u. O. REITMAIR, Zeitschr. landw. Versuchswes. Österr., Bd. III, p. 589 (1900). — 4) J. T. CRAWLEY, Journ. Americ. chem. soc., Vol. XXIV, p. 1114 (1902). Über die Wirkung löslicher und unlöslicher Phosphate vgl. u. a. EMMERLING, Biederm. Centr., 1880, p. 718. — 5) Vgl. hierzu P. WAGNER, Journ. f. Landwirtschaft., 1883, p. 255.

wie die gleichzeitig stattfindende Zufuhr anderer Pflanzennährstoffe den Nutzen der Phosphatdüngung beeinflusst. Bereits BOUSSINGAULT¹⁾ befaßte sich mit den Beziehungen, welche zwischen Stickstoffnahrung und Phosphatdarreichung bestehen, ein Thema, welches später viel studiert worden ist, ohne bisher zu einem vollkommenen Abschlusse gekommen zu sein. Nach den Erfahrungen von LIEBSCHER und von GODLEWSKI²⁾ kann der Ertrag von Kartoffeln durch Überschuß an assimilierbarer Phosphorsäure sogar deprimiert werden. Nach GODLEWSKI soll das Verhältnis $N:P_2O_5$ im Boden für Kartoffel nicht enger als 100:50 sein. Gerste und Roggen haben sowohl für N als für P_2O_5 ein stärkeres Bedürfnis als Kartoffel. Jedenfalls wird aber die reichlich dargebotene Phosphorsäure, sobald der Stickstoffvorrat unter ein bestimmtes Minimum sinkt, nicht mehr zu einer Mehrproduktion in der Ernte ausgenützt. Bei GODLEWSKI (l. c.) finden sich ferner die Wechselbeziehungen zwischen Kalidüngung und Phosphatdüngung für Kartoffel, Roggen und Gerste näher erläutert. Aber auch das Verhältnis der Phosphorsäurequantität zum vorhandenen Kalk vermag Einfluß zu nehmen, ohne daß, wie die Diskussionen von KELLNER und BÖTTCHER³⁾ und DAFERT⁴⁾ in neuester Zeit gezeigt haben, der Erfolg der Phosphatdüngung sich bei gleichzeitiger Kalkdarreichung immer in Form eines Erntemehrertrages zeigen müßte. Alle diese Probleme sind kaum über die summarische Feststellung der praktischen Feldversuche und deren Ergebnisse hinausgekommen.

Wie es bei anderen Nährstoffen der Fall ist, so macht auch der Bedarf an Phosphorsäure während des Vegetationsganges einen bestimmten Kurvengang durch. BERTHELOT und ANDRÉ⁵⁾ haben dargelegt, daß die Quantität der aus dem Boden in einem bestimmten Zeitabschnitte resorbierten Phosphorsäure bis zur Blütezeit zunimmt. Dann wird aber die Phosphorsäureaufnahme gering, während Trockensubstanzzunahme, Aufnahme von Kali noch weiterhin kräftige Fortsetzung erfahren (*Amarantus caudatus*). STOKLASA⁶⁾ berechnet, daß die Zuckerrübe in 60—70 Tagen im ganzen 46,81 g Phosphorsäure aufnimmt, d. i. etwa die 10000-fache Menge des im Samen vorhanden gewesenen Phosphorsäurevorrates; nach 110-tägiger Vegetationszeit hat sich die aufgenommene Phosphorsäurequantität neuerlich verdoppelt.

Wie bei wiederholten Anlässen dargelegt wurde, spielt die Phosphorsäure im Organismus sowohl als Phosphat-Ion, als auch in Form wichtiger Kohlenstoffverbindungen: Glycerinphosphorsäure, Lecithine, Chlorophyllfarbstoff, Nukleine und Nukleoproteide, Nukleoalbumine, Phytin eine bedeutungsvolle Rolle bei den verschiedenartigsten Vorgängen im Stoffwechsel. Da die Pflanzen nach verschiedenen Erfahrungen selbst die geringsten Phosphorsäuremengen aufzunehmen und zu verwenden wissen, kann man schwer beurteilen, welche Funktionen der Zelle auch bei mangelnder Phosphorsäurezufuhr wenigstens eine Zeit hindurch ungestört fort dauern können. Deswegen ist auch die von O. LOEW⁷⁾ geäußerte Meinung, daß Eiweißsynthese in der Zelle sogar bei Abwesenheit von Phosphorsäure stattfinden könne, mit Vorbehalt hinzunehmen. Man hat

1) J. BOUSSINGAULT, *Agronomie*. Tome I, p. 207 (3 édit. 1886). — 2) E. GODLEWSKI, *Zeitschr. landw. Versuchswes. Österr.*, 1901; LIEBSCHER, *zit. ibid.* — 3) O. KELLNER u. O. BÖTTCHER, *Deutsche landw. Presse*, Bd. XXVII, No. 52 (1900); KELLNER, *Zeitschr. landw. Versuchswes. Österr.*, Bd. IV, p. 124 (1901). — 4) F. W. DAFERT, *Zeitschr. landw. Versuchswes. Österr.*, Bd. IV, p. 96, 128 (1901). Vgl. hierzu auch PETERMANN, *Mémoir. Acad. Roy. Belg.*, 1889. — 5) BERTHELOT u. ANDRÉ, *Compt. rend.*, Tome CVI, p. 711 (1888). — 6) J. STOKLASA, *Chem. Centr.*, 1897, Bd. I, p. 1128. — 7) O. LOEW, *Biolog. Centr.*, Bd. XI, p. 269 (1891).

dem Calciumphosphat in der Pflanze mannigfache Bedeutung für den Stofftransport zugebracht, weil organische Doppelphosphate mit Säuren, ferner die Löslichkeit von phosphorsaurem Kalk in zuckerhaltigen Säften, die Löslichkeit von Globulinen, Nukleoalbuminen in phosphathaltigen Säften in Betracht gezogen werden können. So verwertete VAUDIN¹⁾ das gleichzeitige Vorkommen von Apfelsäure, das Auftreten von Zucker bei der Stärkelösung für eine Theorie der Wanderung des Calciumphosphates in den Pflanzen. HANSEN²⁾ beleuchtete wieder die Bedeutung der Phosphate für die Erhaltung von Eiweißstoffen in gelöstem Zustande.

Zum Nachweise der anorganischen Phosphate in pflanzlichen Geweben dient die bereits von PFEFFER³⁾ mikrochemisch angewendete Magnesiamischung ($\text{MgSO}_4 + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_3$). Nach den Nachprüfungen von IWANOFF⁴⁾ entsteht der charakteristische, kristallinische Niederschlag von MgNH_4PO_4 auch bei Gegenwart sehr kleiner Mengen anorganischer Phosphate. Aus organischen Phosphorsäureverbindungen konnte bisher der typische Tripelphosphatniederschlag nie erhalten werden; Nukleoalbumine und Vitelline liefern nur eine amorphe, körnige Fällung mit Mg-Mixtur [IWANOFF, MORACZEWSKI⁵⁾]. Hingegen ist die bekannte Molybdatreaktion auch für organisch gebundene Phosphorsäure verwendbar. Man bedient sich ihrer entweder in der von A. HANSEN⁶⁾ angegebenen Form, oder in den Modifikationen von LILIENFELD-MONTI⁷⁾ und POLLACCI⁸⁾, welche darin bestehen, daß man den Molybdänniederschlag mit Pyrogallol oder Zinnchlorür reduziert; die entstehende Blaufärbung ist besonders leicht mikroskopisch erkenntlich. IWANOFF, sowie POLLACCI haben zahlreiche Angaben über Lokalisation der Phosphate und der organisch gebundenen Phosphorsäure in pflanzlichen Geweben geliefert.

Spuren von Arsen werden wohl in den meisten Fällen von den Wurzeln aus dem Ackerboden zur Resorption kommen. Zum Nachweise dieser Tatsache waren die Untersuchungen von GAUTIER⁹⁾ von grundlegender Bedeutung, welchem es gelang, durch genaue und kritische Methoden sicher zu zeigen, daß Arsen als normaler Bestandteil einer Anzahl tierischer Organe (Schilddrüse, Haare, Federn, Haut, Knochen) anzusehen ist, daß Arsen ferner im Meerwasser, in den marinen Algen,

1) L. VAUDIN, Compt. rend., Tome CXXI, p. 362 (1895); Ann. Inst. Past., Tome XVI, p. 85 (1902). — 2) A. HANSEN, Flora 1889, p. 408; Arb. bot. Inst., Würzburg, Bd. III, p. 92 (1884). — 3) W. PFEFFER, Jahrb. wiss. Bot., Bd. VIII, p. 465 (1872). — 4) L. IWANOFF, ibid., Bd. XXXVI, p. 355 (1901). — 5) MORACZEWSKI, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXI, p. 71 (1895); Bd. XXV, p. 252 (1898). — 6) A. HANSEN, Arb. Würzburg. bot. Inst., Bd. III, p. 96 (1885); HIGLEY, Just bot. Jahresber., 1881, Bd. I, p. 386. Über die Molybdänphosphorsäurereaktion ferner C. REICHARD, Chem.-Ztg., Bd. XXVII, p. 833 (1903). — 7) LILIENFELD u. MONTI, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XVII, p. 410 (1893); Bot. Ztg., 1893, Abt. II, p. 245 (Krit. Ref.); A. B. MACALLUM, Proc. Roy. Soc., Vol. LXIII, p. 467 (1898). — 8) G. POLLACCI, Malpighia, Bd. VIII, p. 361 (1894); Bd. IV, p. 19; Zeitschr. wiss. Mikr., Bd. XVIII, p. 111 (1900); Chem. Centr., 1895, Bd. II, p. 230; Atti Ist. Bot. Pavia, Vol. X, p. 16 (1904); A. ARCANGELI, Atti Soc. toscan. Sc. nat., Vol. XVIII (1902). — 9) A. GAUTIER, Compt. rend., Tome CXXX, p. 286; Tome CXXXI, p. 161 (1900); Tome CXXXIX, p. 189 (1899); Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXVI, p. 391 (1902); Compt. rend., Tome CXXXIV, p. 1394; Tome CXXXV, p. 812 (1902); Tome CXXXV, p. 1115; Tome CXXXVII, p. 295 (1903); GAUTIER u. P. CLAUSMANN, ibid., Tome CXXXIX, p. 101 (1904); Chem. Centr., 1904, Bd. II, p. 1745. Ferner F. GARRIGOU, ibid., Tome CXV, p. 1113 (1902); G. BERTRAND, Tome CXXXIV, p. 1434 (1902); Tome CXXXV, p. 809; M. SEGALÉ, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XLII, p. 175 (1904); HÖDLMOSE, Zeitschr. phys. Chem., Bd. XXXIII, p. 329 u. K. CERNY, ibid., Bd. XXXIV, p. 408 (1901) haben, wahrscheinlich nicht genügend genaue Methoden anwendend, Gautiers Resultate nur teilweise bestätigt.

aber auch in Süßwasseralgen vorkommt. Höchstwahrscheinlich stammt das Arsen des Erdbodens, des Meeres und der Pflanzen aus dem Urgestein: 100 g Granit von Vire (Bretagne) enthielt 0,06 mg Arsen. Andere Quellen des Arsens finden aber die Pflanzen, wie STOKLASA¹⁾ gezeigt hat, in vielen Düngermitteln, besonders in den Superphosphaten, die bis 0,3 Proz. Arsen enthalten können. Diese Arsenmengen sind aber stets zu klein, um toxische Wirkungen hervorzurufen.

Die Giftwirkungen des Arsens, welche bereits CHATIN²⁾ näher experimentell studierte, sind sehr erheblich, und nach NOBBE³⁾ vermag schon 1 mg arsenige Säure im Liter toxische Wirkungen auf das Wurzelsystem von Wasserkulturpflanzen auszuüben. GAUTIER und BERTRAND⁴⁾ haben die altbekannte, 1836 von JOHN MARSH entdeckte Methode zum Nachweise von Arsen so verfeinert, daß man hiermit noch $\frac{1}{1000}$ mg As_2O_3 nachweisen kann. Man zerstört 100 g des Untersuchungsmaterials in einer Porzellanschale durch Erwärmen in einer Mischung aus 4 g H_2SO_4 und 40 g HNO_3 , und behandelt noch weiter mit HNO_3 in der Hitze, bis vollständige Verkohlung eingetreten ist. Die Kohle wird fein verrieben, mit Wasser extrahiert, und das Wasserextrakt 3 Stunden lang mit Schwefelwasserstoff behandelt. Der entstandene Niederschlag darf, in NH_3 gelöst, keine intensiv braune Farbe zeigen. Er wird nun im MARSHSchen Apparate in bekannter Weise behandelt, wobei aber darauf zu achten ist, daß die Luft im Apparate völlig sauerstofffrei gemacht wird.

Daß die Meinung von BOUILHAC⁵⁾, wonach Phosphorsäure durch Arsensäure vertreten werden kann, nicht begründet ist, wurde bereits erwähnt; MOLISCH⁶⁾, sowie STOKLASA haben dieselbe experimentell widerlegt.

V. Schwefel, Selen, Tellur. Mit der Tatsache, daß Schwefel ein nie fehlender Grundstoff in der Substanz pflanzlicher Organismen ist, wurde man erst langsam und spät vertraut⁷⁾ und noch länger dauerte es, ehe man sich klar wurde, woher die Pflanzen ihren Schwefelgehalt beziehen⁸⁾. Es war wohl erst LIEBIG⁹⁾, der mit voller Sicherheit die schwefelsauren Salze des Bodens als Quelle des S-Gehaltes der Pflanzen ansprach, welche im Wasser gelöst durch die Wurzeln aus dem Boden aufgenommen werden. Durch die Wasserkulturstudien wurde es späterhin vollständig klar, daß eine Darreichung von Schwefelverbindungen, und zwar von Sulfaten, unerläßlich für das normale Gedeihen der Gewächse ist. Doch ist die Kenntnis vom Schwefelstoffwechsel der Pflanzen noch heute höchst lückenhaft.

Soweit die bisherigen Erfahrungen reichen, sind Sulfate, das Ion SO_4 , unstreitig die beste Form von Schwefelverbindungen für die Phanerogamen, und in der natürlichen S-Aufnahme durch die Wurzeln kommt

1) J. STOKLASA, Zeitschr. landw. Versuchswes. Österr., 1898, p. 154. Vgl. auch S. H. COLLINS, Chem. Centr., 1902, Bd. I, p. 1022, über Arsengehalt der Gerste. — 2) A. CHATIN, Compt. rend., Tome XX, p. 21 (1845). — 3) F. NOBBE, BAESSLER u. WILL, Landw. Versuchstat., Bd. XXX, p. 381 (1884). Vgl. auch O. LOEW, Pflüg. Arch., Bd. XXXII, p. 111 (1884). — 4) A. GAUTIER, Compt. rend., Tome CXXIX, p. 936 (1900); Bull. soc. chim. (3), Tome XXIX, p. 639 (1903); G. BERTRAND, Ann. Inst. Pasteur, Tome XVI, p. 553 (1902); G. LOCKEMANN, Zeitschr. angew. Chem., Bd. XVIII, p. 416 u. 491 (1905); MAI u. HURT, Zeitschr. Unters. Nahr. Genußm., 1905, p. 193; KUNKEL, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XLIV, p. 511 (1905). — 5) BOUILHAC, Compt. rend., Tome CXIX, p. 929 (1894). — 6) MOLISCH, Sitz.-Ber. Wien. Akad., Bd. CV (I), p. 642 (1896). — 7) Vgl. z. B. die Arbeiten von PLANCHE, Schweigg. Journ., Bd. XXXVI, p. 280 (1822); FLEISCHL, bid., Bd. XLIIII, p. 491 (1825). — 8) So ist noch A. VOGEL, Journ. prakt. Chem., Bd. XXV, p. 209 (1842) diesbezüglich unklar. — 9) LIEBIG, Die Chemie in ihr. Anwendg. etc., 7. Aufl., Bd. I, p. 87 (1862).

wohl kaum eine andere S-Verbindung dem Ion SO_4 an Bedeutung gleich, da SO_4 -Ionen in genügender Konzentration allenthalben den Landphanerogamen zur Disposition stehen. Während für Pilze aber auch einzelne andere Sauerstoffverbindungen des Schwefels dienlich sind, wie die Anionen der Thioschwefelsäure, der schwefligen Säure, scheint für die höheren Pflanzen die Schwefelsäure kaum ersetzbar zu sein¹⁾. Calciumsulfit ist nach FITTBOGEN²⁾ für höhere Pflanzen schädlich, und auch Rhodanammodium erwies sich Wasserkulturen von Hafer und Gerste abträglich [KLIEN, KÖNIG³⁾]. Ob aber z. B. das letztgenannte Salz auch für Cruciferen und andere Senfölglykosid führende Gewächse ebenso wirkt, wäre doch noch speziell zu prüfen. Die organischen Sulfosäuren, Aitherschwefelsäuren sind hinsichtlich ihrer Tauglichkeit wohl noch viel zu wenig untersucht. Für die Isäthionsäure $\text{OC}_2\text{H}_5 \cdot \text{HSO}_3$ und ihre Amidosäure, das Taurin $\text{CH}_3\text{NH}_2 - \text{CH}_2 \cdot \text{HSO}_3$ ist die Aufnahme durch die Wurzeln und Nährtauglichkeit erwiesen. Voraussichtlich ist dies aber auch der Fall bei Thioamino-säuren, z. B. Cystein, was noch zu prüfen bleibt.

An *Sinapis alba*, *Avena*, *Urtica* und einigen anderen Pflanzen haben BERTHELOT und ANDRÉ⁴⁾ die Intensität der Schwefelaufnahme aus dem Boden während des Vegetationsganges verfolgt. Bis zur Blütezeit nahm die S-Quantität ziemlich gleichen Schrittes zu.

Erwünscht wäre es auch, an der Hand chemisch-analytischer und mikrochemischer Studien ein Bild von Verteilung und Vorkommen der Sulfate (SO_4 -Ion) und der verschiedenen organischen Schwefelverbindungen zu erhalten. Nach SCHIMPER⁵⁾ kann man mitunter in lebenden Geweben (*Crambe maritima*) mit Herstellung von Kalium-Nickelsulfat das SO_4 -Ion nachweisen, auch soll Strontium-, selbst Baryumsalz zum SO_4 -Nachweis verwendbar sein. GOLA⁶⁾ deutet die rotviolette Reaktion, welche er mit alkalischer Nitroprussidnatriumlösung in vielen Meristemen: Wurzelspitzen, Sproßspitzen etc. erhielt, als die von MÖRNER⁷⁾ für Cystein angegebene Reaktion; diese Farbenreaktion ist nicht für Cystein allein charakteristisch, doch erhielt GOLA auch andere auf Cystein beziehbare Reaktionen.

Die Vermutung von CAMERON⁸⁾, daß Selen einigermaßen den Schwefel im pflanzlichen Stoffwechsel ersetzen kann, ist durch keine Tatsache begründet. Schwache Dosen von Selen und Tellur sind unschädlich. Für die Mineralstoffresorption durch die Wurzeln im natürlichen Boden haben Selen- und Tellurverbindungen nach den bisherigen Beobachtungen keine Bedeutung.

VI. Kieselsäure; Bor. Bei der außerordentlichen Verbreitung und dem massenhaften Vorkommen schwerlöslicher Silikate im Boden war die Frage nach der Aufnahme von Kieselsäure durch die Wurzeln und die Bedeutung dieser aufgenommenen Kieselsäure für den Stoffwechsel der Pflanzen seit SAUSSURES Forschungen eine der naheliegend-

1) Vgl. BIRNER u. LUCANUS, Landw. Versuchstat., Bd. VIII. p. 152 (1866); KNOP, Bericht landw. Inst. Leipzig, 1881, p. 31 u. 51; SACHSSE, Agrik.-Chem., 1888, p. 451. — 2) FITTBOGEN, Landwirtsch. Jahrb., Bd. XIII, p. 755 (1884). — 3) KLIEN, Schrift. phys.-ökon. Ges., Königsberg, Bd. XXVI, p. 34 (1885); J. KÖNIG, Just bot. Jahresber., 1884, p. 57; SACHSSE, l. c., p. 502. Auch für Cruciferen giftig: G. J. STARCKE, Dissert. Amsterdam, 1904. — 4) BERTHELOT u. ANDRÉ, Compt rend., Tome CXII, p. 122 (1891); ibid., Tome CV, p. 1217. — 5) SCHIMPER, Flora 1890, p. 219. — 6) G. GOLA, Malpighia, Bd. XVI (1902). — 7) MÖRNER, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXVIII, p. 594 (1900). — 8) C. CAMERON, Roy. Dublin Soc. Proc., 1879, p. 231.

sten in der Mineralstoffphysiologie. Doch war es erst J. SACHS¹⁾, welcher mit Hilfe der Wasserkulturmethode experimentell darzulegen vermochte, daß die Kieselsäure völlig entbehrt werden kann, und daß die früher häufig geäußerte Ansicht, wonach die Kieselsäure zur Festigung der Gewebe beitrage, und das Lagern des Getreides auf SiO_2 -Armut des Bodens und der Pflanzen zurückzuführen sei, der exakten Grundlage entbehrt. SACHS erzeugte eine Maispflanze in SiO_2 -freier Wasserkultur, die statt des normalen SiO_2 -Gehaltes von 18–23 Proz. nur 0,7 Proz. SiO_2 in der Asche enthielt, und völlig wohlausgebildet war. Auch KNOP²⁾ gelangen solche kieselsäurefreie Kulturen. In neuerer Zeit ließ JODIN³⁾ Mais sogar vier Generationen hindurch in kieselsäurefreien Nährlösungen wachsen, ohne daß eine Benachteiligung der Entwicklung eingetreten wäre. Ebenso sind die Versuche von HÖHNEL⁴⁾ von einschlägigem Interesse, dem es gelang, eine Pflanze von *Lithospermum arvense* ohne SiO_2 -Dareicherung zu erziehen, welche in der Wand der Merikarpien nur Verkalkung und keine Verkieselung in der Epidermis aufwies und auch in der Behaarung keine SiO_2 -Einlagerungen besaß. Entbehrlich ist also die Kieselsäure im normalen Quantum jedenfalls. Doch haben einige Erfahrungen ergeben, daß die SiO_2 -frei erzeugten Pflanzen gegenüber normal ernährten oft im Nachteil sind. So beobachteten WOLFF und KREUZHAGE⁵⁾ bei *Avena* eine entschieden geförderte Körnerausbildung bei den mit SiO_2 versorgten Pflanzen gegenüber den Si-frei erzeugten Exemplaren. Auch wird von verschiedenen Seiten angegeben, daß die Si-freien Kulturen von tierischen Parasiten und Brandpilzen viel mehr zu leiden hatten, als die normal ernährten Vergleichsexemplare. Im Zusammenhange mit solchen Beobachtungen begegnet man in der älteren und neueren Literatur der Ansicht, daß die Verkieselung der Epidermiszellwände bis zu einem gewissen Grade einen Schutz gegen Angriffe pflanzlicher und tierischer Feinde bilden dürfte⁶⁾. Doch ist nicht zu vergessen, daß sich die Kieselsäure als chemischer Wachstumsreiz betätigen kann, und überdies auch möglicherweise das physiologische Gleichgewicht in der die Wurzeln umgebenden Mineralsalzlösung durch Kieselsäureentziehung und Kieselsäuregegenwart beeinflusst werden kann. Wie veränderlich alle diese Verhältnisse bei den einzelnen Pflanzenarten sein mögen, lehrt aber unter anderem das Vorkommen Si-reicher und Si-armer Pflanzen aus derselben Gattung, wie es von Ericaarten [FLICHE⁷⁾] und von Coniferen bekannt ist, worauf bereits eingehender Bezug genommen worden ist (p. 805).

Auch auf die vergleichenden Kieselsäurebestimmungen, welche BERTHELOT und ANDRÉ⁸⁾ an den verschiedenen Organen des Sommerroggens vorgenommen haben, sei hingewiesen.

1) J. SACHS, Flora 1862, p. 53; Experimentalphysiol., p. 150 (1865); WICKE, Bot. Ztg., 1861, No. 16; PIERRE, Compt. rend., Tome LXIII, p. 374 (1866). — 2) KNOP, Landw. Versuchstat., Bd. II, p. 185 (1862); Kreislauf d. Stoffe, Bd. I, p. 221 (1868); Versuchstat., Bd. III, p. 176 (1862); RAUTENBERG u. KÜHN, *ibid.*, Bd. VI, p. 359 (1864); BIRNER u. LUCANUS, *ibid.*, Bd. VIII, p. 141 (1866); WOLFF, *ibid.*, Bd. X, p. 292 (1868). — 3) JODIN, Ann. chim. phys. (5), Tome XXX, p. 485 (1883); Compt. rend., Tome XCVII, p. 344 (1884). — 4) F. v. HÖHNEL, in Haberlandts Wissensch. prakt. Unters., Bd. II, p. 160 (1877). — 5) E. v. WOLFF, Landw. Versuchstat., Bd. XXVI, p. 415 (1881); C. KREUZL. GE u. WOLFF, *ibid.*, Bd. XXX, p. 161 (1884). — 6) Vgl. LIEBIG, zit. in KNOP, Kreislauf d. Stoffes, p. 221; JOHNSON, Wie die Feldfrüchte wachsen, übers. v. Liebig (1872), p. 205; STAHL, Pflanzen u. Schnecken (1888), p. 72. Auch KOHL, Kalksalze u. Kieselsäure in den Pflanzen (1889), p. 302. — 7) P. FLICHE, Just bot. Jahresber., 1890, Bd. I, p. 48. — 8) BERTHELOT u. ANDRÉ, Compt. rend., Tome CXIV, p. 257 (1892).

LANGE¹⁾ hat gezeigt, daß die Siliciumverbindungen, welche sich im Gewebssaft von *Equisetum hiemale* finden, nur Kieselsäurelösungen sind. Allerdings ist damit die Frage, welche Si-Verbindungen im Pflanzenorganismus vorkommen, noch nicht genügend erschöpfend beantwortet worden.

Borsäure war in älterer Zeit nur als gelegentlich vorkommender Aschenstoff von Pflanzenorganen angegeben worden, so von WITTSTEIN und APOIGER²⁾ für die Samen von *Maesa picta*. In neueren Untersuchungen wurde jedoch verschiedenfach gezeigt, daß Borsäuregehalt in äußerst verbreitetem Maße bei Landpflanzen nachzuweisen ist. Als Quellen für die Aufnahme der Borsäure kommt sowohl der Boden selbst in Betracht, woselbst nach RENARD³⁾ die Verwitterungsprodukte turmalinführender Gesteinsarten die Hauptrolle als borsäurehaltige Materialien spielen; als auch wie CALLISEN⁴⁾ fand eine Reihe von künstlichen Düngungsmitteln: Chilisalpeter, Kainit, Guano und andere. Borsäuregehalt wurde von HOTTER⁵⁾ mit Hilfe der Esterifikationsmethode und der Curcuma-reaktion in sehr zahlreichen Früchten, in Heu, Blättern und Zweigen von Obstbäumen, nachgewiesen, von BECCHI⁶⁾ im Epheu, von BAUMERT⁷⁾ bei *Vitis*, von LIPPMANN⁸⁾ bei Beta, und weitere Angaben machten CRAMPTON⁹⁾ (nordamerikanische Pflanzen), BECCHI¹⁰⁾ (Pflanzen von borsäurereichen Böden Italiens), BRAND¹¹⁾ (Hopfen), GASSEND und DELTOUR¹²⁾, sowie JAY¹³⁾. In allen diesen Fällen handelt es sich um Mengen von Borsäure, welche noch völlig physiologisch unwirksam sind. Nach NAKAMURA¹⁴⁾ vermag etwas höhere Konzentration von Borat, eine Wirkung als Wachstumsreiz entfalten. Toxische Wirkungen werden aber bereits bei relativ geringen Boratmengen beobachtet. Über diese Giftwirkungen haben unter anderen ARCANGELI¹⁵⁾ und HOTTER (l. c.) Mitteilungen gemacht.

Geringe Borsäuremengen lassen sich nach VILLIERS und FAYOLLE¹⁶⁾ durch die bekannte grüne Flammenfärbung in folgender Weise auffinden. Man befeuchtet die Asche des Untersuchungsmaterials mit Schwefelsäure, fügt Methylalkohol zu, und destilliert die Mischung so lange, bis weiße Schwefelsäuredämpfe auftreten. Das Destillat gibt beim Anzünden bei Borsäuregegenwart eine grüne Flamme. Zur quantitativen Borsäurebestimmung in Pflanzenmaterial sind die Angaben von CARNIELLI¹⁷⁾ und besonders jene von HEEBRAND¹⁸⁾ zu vergleichen.

VII. Die Halogensgruppe. A. Chlor. Da Chloride in vielen Bodenarten verbreitet vorkommen, ist Chlorgehalt der Asche wildwachsender Pflanzen ein äußerst häufiger Befund, wie die Erfahrungen der Aschenanalysen tausendfältig gelehrt haben. Es kommen offenbar die

1) W. LANGE, Ber. chem. Ges., Bd. XI, p. 822 (1878). — 2) WITTSTEIN u. F. APOIGER, Lieb. Ann., Bd. CIII, p. 362 (1857). — 3) A. F. RENARD, Bull. Acad. roy. Belg. (3), Tome XVIII, p. 49 (1889). — 4) J. S. CALLISEN, Just bot. Jahresber., 1890, p. 50. — 5) E. HOTTER, Landw. Versuchstat., Bd. XXXVII, p. 437 (1890). Vgl. auch v. LIPPMANN, Chemik.-Ztg., 1902, p. 465. — 6) E. BECCHI, Bull. soc. chim. (3), Tome II, p. 127 (1890). — 7) G. BAUMERT, Ber. chem. Ges., Bd. XXI, p. 3290 (1888). — 8) v. LIPPMANN, ibid., p. 3492 (1888). — 9) C. A. CRAMPTON, ibid., Bd. XXII, p. 1072 (1889). — 10) E. BECCHI, Just bot. Jahresber., 1891, Bd. I, p. 30. — 11) J. BRAND, Zeitschr. gesamt. Brauwes., Bd. XV, p. 426 (1892). — 12) A. GASSEND, Chem. Centr., 1892, Bd. I, p. 35; E. DELTOUR, ibid., 1893, Bd. II, p. 113. — 13) H. JAY, Compt. rend., Tome CXXI, p. 896 (1895). — 14) M. NAKAMURA, Bull. Agric. Coll. Tokyo, Vol. V, p. 509 (1903). — 15) ARCANGELI, Just bot. Jahresber., 1886, Bd. I, p. 133. — 16) A. VILLIERS u. FAYOLLE, Journ. pharm. chim. (6), Tome II, p. 241 (1895). — 17) G. CARNIELLI, Chem. Centr., 1901, Bd. II, p. 600. — 18) A. HEEBRAND, Zeitschr. Untersuch. Nahrungsmittel, Bd. V, p. 1044 (1902).

Chloride nach Maßgabe ihrer Quantität im Substrat zur Resorption durch die Wurzeln. Dies zeigt uns schließlich auch der relativ äußerst bedeutende Chlorgehalt in der Asche von Pflanzen auf kochsalzreichem Boden des Binnenlandes und des Seestrandes, welcher bis zu 35 Proz. der Gesamtasche betragen kann. Mit den künstlichen Düngemitteln vermehrt man in vielen Fällen den Chlorgehalt des Bodens, wie der darauf gedeihenden Pflanzen in nicht unerheblicher Weise. So wurde frühzeitig die Frage nach der Bedeutung des Chlors für die Pflanze zu einem der Hauptprobleme der Mineralstoffphysiologie und Agrikulturwissenschaft, zumal die Konstanz und die Reichlichkeit des Chlorvorkommens im Tierkörper sowie die Wichtigkeit der Versorgung des Tierleibes mit dem nötigen Chlornatrium in auffallend differenter Art sich von den stark wechselnden, ja in manchen Fällen bis auf Spuren zurücktretenden Chlorquantitäten in der Pflanze abhob. Die Versuche mit Wasserkulturpflanzen zeigten bald, daß es möglich ist, in gänzlich chloridfreien Nährlösungen die meisten Gewächse zu vollkommen normaler Entwicklung zu bringen. Von den vielfältigen Erfahrungen nach dieser Richtung seien nur die Versuche von KNOP und DWORZAK¹⁾ mit Mais erwähnt, und KNOP stellte denn auch das Chlor als eine völlig entbehrliche indifferente Substanz für die Ernährung der Pflanzen hin. Wenn auch eine Wirkung von Chlorgegenwart und Chlorentziehung unter manchen Versuchsbedingungen bei verschiedenen Pflanzen nicht leicht zu konstatieren sein mag, so besitzen wir doch eine Reihe von Erfahrungen, welche zeigen, daß Chlorentziehung zu schweren Störungen im pflanzlichen Stoffwechsel führen kann. NOBBE und SIEGERT²⁾ waren die ersten Forscher, welche an chlorfreien Buchweizenkulturen, die höchst sorgfältig und kritisch ausgeführt waren, solche schädliche Effekte wahrnahmen; die Pflanzen kamen nicht zum Fruchtausatz und zeigten ihre Blätter sehr auffällig mit Stärke angefüllt, welche nicht wie normal in die übrigen Teile der Pflanze abtransportiert worden war. Diese Erfahrungen sind vielseitig bestätigt, und auch für andere Phanerogamen wurde über nachteilige Einflüsse chlorfreier Kultur berichtet: so von FARSKY³⁾ für Avena, von ASCHOFF⁴⁾ aber auch für Phaseolus und Mais. Es ist also nicht zu bezweifeln, daß dem Chlorion eine gewisse nicht unwichtige Rolle in der Ernährung der Landpflanzen zukommt. Ebenso geht aber aus dem Bilde, welches man sich auf Grund der experimentellen Erfahrungen über die sehr verschiedene Intensität der Chloridwirkung entwerfen kann, hervor, daß der Anteil, welchen die Chlorionen an den Funktionen im Stoffwechsel nehmen, nicht gleich ist, sondern nach den Ernährungsbedingungen wechselt. In der Tat haben neuere Erfahrungen von A. MAYER⁵⁾ selbst für Fagopyrum gezeigt, daß die Gegenwart der Chlorionen im Nährsalzgemisch durchaus keine allgemeine Notwendigkeit genannt werden kann. Wir haben es offenbar mit einem der physiologischen Gleichgewichtsverhältnisse zu tun, welche in der Mineralstoffversorgung aller Organismen eine so

1) KNOP u. DWORZAK, Ber. sächs. Ges. Leipzig, 1875, p. 61. Auch KNOP, Kreislauf d. Stoffes (1868), p. 615. — 2) NOBBE u. SIEGERT, Landw. Versuchstat., Bd. IV, p. 318; Bd. V, p. 116; Bd. VI, p. 108; Bd. VII, p. 380; Bd. XIII, p. 398; BEYER, *ibid.*, Bd. XI, p. 262 (1869); WAGNER, *ibid.*, Bd. XIII, p. 128 (1871); LEYDHECKER, *ibid.*, Bd. VIII, p. 177; HAMPE, *ibid.*, Bd. IX, p. 64. — 3) F. FARSKY, Just bot. Jahresber., 1881, Bd. I, p. 36. — 4) C. ASCHOFF, Landw. Jahrb., Bd. XIX, p. 113 (1890). — 5) A. MAYER, Journ. f. Landwirtsch., 1901, Bd. XLIX, p. 41. Vgl. auch dessen Lehrb. d. Agrik.-Chem., Bd. I, p. 286, 5. Aufl. (1901).

bedeutungsvolle Rolle spielen. Die nähere Analyse fehlt noch, wie ja überhaupt in der Chlorangelegenheit die Fragestellungen der modernen Chemie noch nie hinreichend berücksichtigt worden sind. Man kann nur sagen, daß es Bedingungen gibt, unter denen nur die Chlorionen das zum normalen Gedeihen nötige Mischungsverhältnis der Mineralstoffnahrung herstellen können, und allgemeine schwere Stoffwechselstörungen verhindern. Was die auch von A. MAYER bestätigte Hemmung im Stärketransport bei Chloridhunger betrifft, so werden wir sie kaum anders als die auffallendste Teilerscheinung der Stoffwechselanomalie und als ein in indirektem, noch nicht näher bestimmten Zusammenhange mit der unzureichenden Nährstoffversorgung stehendes Symptom auffassen können. Eine „Funktion des Chlors“ ist in dem Stärketransport nicht zu sehen.

Zweifellos verläuft die Aufnahme der Chloride aus dem Boden regulatorisch, wie schon aus älteren Versuchen BIEDERMANN¹⁾ hervorgeht. Aus verdünnten Lösungen wird aber doch prozentisch weniger Chlor aufgenommen als aus konzentrierteren Nährsalzmischungen, ohne daß Proportionalität besteht.

Wie an anderen Stellen wiederholt dargelegt wurde, kann Überschwemmung von Landphanerogamen mit Chloriden erhebliche Störungen und den Tod herbeiführen. Hierbei ist aber die osmotische Salzwirkung und der spezifische Einfluß der Chlorionen auseinanderzuhalten, was nicht immer bisher geschehen ist. Versuche über die Wirkung verschiedener Chloride in Topfkulturen hat WYPLEL²⁾ angestellt. Praktische Feldversuche haben verschiedene Erfolge gehabt, z. B. bei Kartoffeln, wie den Mitteilungen von SCHULTE, SJOLLEMA³⁾ und anderen Autoren zu entnehmen ist.

Das Jod darf man nach den vorliegenden sicheren Erfahrungen zu den in Spuren allgemein verbreiteten Grundstoffen zählen. Schon in älterer Zeit waren dahin lautende Angaben gemacht worden, so von CHATIN, welche aber noch der vollen Zuverlässigkeit entbehren. Seit den Arbeiten GAUTIER⁴⁾ jedoch kann darüber kein Zweifel bestehen, daß in den Staubteilchen, welche in der Luft schweben, allenthalben Jodgehalt nachzuweisen ist, welcher wahrscheinlich auf die Sporen der Algen, Bakterien, Pilze, Moose, die in der Luft suspendiert sind, bezogen werden muß. Auch in Süßwasseralgen konnte GAUTIER stets Jod nachweisen, sowie in Flechten. BOURCET⁵⁾ konstatierte, daß Jod fast stets in der Ackererde vorkommt und auch das Regenwasser jodhaltig ist. Deshalb enthalten viele Landpflanzen Jod, besonders reichlich Wurzeln, stärkearme Knollen, u. a. auch die Zuckerrübe; ebenso Blätter und Stengel krautartiger Gewächse, ferner manche Früchte. Im Weine fand sich Jod, nicht hingegen in Baumfrüchten und stärkereichen Samen. Durch die schöne Entdeckung BAUMANNs über das Vorkommen eines jodhaltigen Eiweißstoffes in der menschlichen Schilddrüse ist es wahrscheinlich geworden, daß jodhaltige Proteinsubstanzen sehr verbreitet die Ursache des Jodgehaltes pflanzlicher und tierischer Organe

1) R. BIEDERMANN, Landw. Versuchstat., Bd. IX, p. 312 (1867). — 2) M. WYPLEL, Jahresber. Gymnas. Waidhofen Nied.-Österr., 1892. — 3) J. SCHULTE, Magdeburg. Ztg., 1894, No. 244; R. SJOLLEMA, Journ. Landwirtsch., Bd. XLVII, p. 305 (1900). — 4) GAUTIER, Compt. rend., Tome CXXXVIII, p. 643, 1069; Tome CXXXIX, p. 189. — 5) P. BOURCET, ibid., Tome CXXXIX, p. 768 (1899), Tome CXXX, p. 1721 (1900); Tome CXXXII, p. 1364 (1901). Ferner H. ERDMANN, Zeitschr. Naturwiss., Bd. LXIX, p. 47 (1896). BUSTAMANTE (Ann. chim. phys. [2], Tome LXII, p. 110 [1836]) hatte Jodgehalt von Agave angegeben.

und Gewebe seien. JUSTUS¹⁾ hat es in der Tat wahrscheinlich gemacht, daß die Zellkerne regelmäßig solche Stoffe führen. Schnitte des in Alkohol fixierten und in Celloidin eingebetteten Organs werden zur Entfernung des Alkohols mit Wasser ausgewaschen, sodann 1—2 Minuten lang in Chlorwasser gebracht, um das Jod in ionisiertes Jod überzuführen. Die Präparate kommen sodann mehrere Stunden in 0,01 proz. AgNO_3 -Lösung, daraus auf 24^h in konzentrierte Kochsalzlösung, um das AgCl auszuwaschen, und werden dann nach vorherigem Abspülen mit Wasser in 3—5 proz. Sublimatlösung gebracht, welche das Jodsilber in einen roten Niederschlag von Jodquecksilber überführt; diese Fällung ist bei Beobachtung der Schnitte in dickem Glyzerin leicht sichtbar. So gelang es festzustellen, daß hauptsächlich die Zellkerne Jod enthalten. Von pflanzlichen Geweben wurden die Knospen von *Fraxinus* mit positivem Erfolge untersucht. Ob nun in der Tat jeder Zellkern jodhaltig ist, wie JUSTUS annimmt, müssen noch weitere Untersuchungen bestätigen.

Jodkalium und Bromkalium sind in genügender Verdünnung, wie schon DIRCKS²⁾ gezeigt hat, unschädlich; sie wirken aber doch in relativ kleinen Mengen toxisch, und zwar Jodkalium mehr als BrK . Algen ertragen nach LOEW³⁾ noch 0,5 proz. Lösungen ziemlich gut, während Phanerogamen empfindlicher sind.

Sehr kleine Mengen Fluor dürften auch im Pflanzenreiche weit verbreitet vorkommen. Schon FÜRST ZU SALM-HORSTMAR⁴⁾ konstatierte Fluorgehalt von *Lycopodium clavatum*. Übrigens ist bekanntlich das Fluor ein normaler Bestandteil der tierischen Knochen und in weit verbreiteten Mineralien (Apatit) stets vorhanden. SALM-HORSTMAR hatte das Fluor für die Entwicklung von *Pisum* für nötig erachtet, doch konnte dies TAMMANN⁵⁾ in neueren Versuchen nicht bestätigen. Nach dem letztgenannten Forscher könnte das Fluor aus dem Boden als kieselfluorwasserstoffsäures Salz von den Wurzeln resorbiert werden. Sowohl Fluoride als kieselfluorwasserstoffsäure Salze sind schon in kleinen Gaben toxisch. Nach TAMMANN gehen Erbsenpflanzen in einer Nährlösung, welche pro Liter 0,1 g FK enthält, sehr rasch zugrunde; und schon 0,008 g Kieselfluorkalilösung pro Liter wirkte binnen zwei Tagen tödlich. In sehr kleinen Dosen dürften die Fluoride auch bei Landphanerogamen als Wachstumsreize wirken.

Zur Bestimmung des Fluor in Pflanzenaschen kann die von OST⁶⁾ angegebene Methode der Gewichtsabnahme von Glasplättchen durch Anätzung dienen.

§ 4.

Die Resorption ungelöster Bodenbestandteile durch die Wurzeln. Ausscheidung von Substanzen durch die Wurzeln. Wechselbeziehungen zwischen den Pflanzen und dem Boden.

Da die Wurzeln darauf angewiesen sind, ihre Nahrung aus dem Boden auf dem Wege der Diffusion durch Zellmembranen und Plasmahaut in das Innere der Zellen aufzunehmen, müssen natürlich, wie

1) J. JUSTUS, Virch. Arch., Bd. CLXX, p. 501 (1902); *ibid.*, Bd. CLXXVI (1904); Biochem. Centr., Bd. I, Ref. No. 279 (1903); 1904, Ref. No. 1444. —

2) DIRCKS, Ber. sächs. Ges. Leipzig, 1869, p. 20. Auch KNOP, *ibid.*, 1885, p. 44. — 3) O. LOEW, Flora 1892, p. 374. — 4) SALM-HORSTMAR, Pogg. Ann. Bd. CXI, p. 339; Bd. CXIV, p. 510 (1861). — 5) G. TAMMANN, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XII, p. 323 (1888). — 6) H. OST, Ber. chem. Ges., Bd. XXVI, p. 151 (1893).

LIEBIG seit 1840 hervorgehoben hatte, die zur Aufnahme bestimmten Stoffe in gelöstem Zustande geboten sein. Im Boden ist nun tatsächlich eine Lösung aller notwendigen Mineralstoffe vorhanden, allerdings in sehr verdünntem Zustande. Zahlreiche Drain- und Lysimeterwasseranalysen haben gezeigt, daß 0,01—0,03 Proz. fester Rückstand in diesen Bodenlösungen gefunden wird, während wir sahen, daß Wasserkulturen in der 10fachen Konzentration ihr bestes Gedeihen finden. Ist nun dieser Gehalt an Mineralstoffen, wie ihn die Pflanzen in der Bodenfeuchtigkeit vorfinden, zum Leben ausreichend? Bezüglich einiger wichtiger Mineralnährstoffe besteht kein Zweifel, daß schon so außerordentlich kleine Mengen genügen würden. Nach VILLE¹⁾ genügt ein Gehalt des Bodens von 4 Millionstel Teilen Phosphorsäure, um eine, wenn auch kümmerliche Vegetation von Weizen hervorzurufen, und welche großen Verdünnungen von Phosphorsäure noch wirksam sind, geht ferner aus den schon erwähnten Feststellungen von SCHLOESING hervor. Ähnlich liegt es auch für Kali. Es wäre dankenswert, diese Versuche für alle wichtigen mineralischen Nährstoffe fortzusetzen. Möglicherweise würden dieselben zum Resultate führen, daß auch solche Nährösungen höchster Verdünnung bei passendem Mengenverhältnis der Bestandteile und bei möglichst freier Diffusion im Medium, so daß der Pflanze ein unbegrenztes Volumen der Nährlösung durch den diosmotischen Austausch zur Verfügung steht, vollkommen entsprechen. Stehen nun aber die Erfahrungen an der Vegetation in Feld und Wald mit einer solchen ausschließlichen Bedeutung der im Boden gelösten Bestandteile als Nahrung im Einklange? Es war ebenfalls bereits LIEBIG, welcher sich darüber klar war, daß die Pflanzenwurzeln aktive lösende Tätigkeiten entfalten müssen, wenn die zu beobachtenden Veränderungen im Boden und Ernährungsverhältnisse zustande kommen sollen. Wir gelangen in der Tat durch Beobachtungen, Experimente und Überlegungen zur Einsicht, daß eine Anzahl direkter und indirekter Einwirkungen der Wurzeln auf ihr Substrat erfolgt, welche eine vermehrte Löslichkeit der Mineralstoffe in der die Wurzeln umgebenden Bodenfeuchtigkeit bedingen, so daß wir von einer aktiven lösenden Rolle der Wurzeln im Boden sprechen dürfen.

Es läßt sich nachweisen, daß Pflanzen aus unlöslichen Phosphatgesteinen Phosphorsäure aufnehmen. DAUBENY²⁾ erzog Gerste in verschiedenen Gesteinen, worin er keine Phosphorsäure nachweisen konnte, nachdem das Material zu feinem Sand verrieben war, und fand in der Ernte mehr Phosphorsäure, als das Aussaatmaterial enthalten hatte. LECHARTIER³⁾ kultivierte Buchweizen in Sand aus Granit und Schiefer, welcher von löslichen Phosphaten frei war, und fand, daß kleine Mengen Phosphorsäure hieraus aufgenommen wurden. Doch ist nach den Versuchsergebnissen von PRIANISCHNIKOFF⁴⁾ und von KOSSOWITSCH⁵⁾ die Befähigung zur Aufnahme unlöslicher Phosphate nicht bei allen Pflanzenarten gleich gut ausgebildet. Gramineen z. B. bleiben bei Phosphoritdarreichung viel schwächer als Lupine und Fagopyrum, und Senf nützt Phosphorit sehr gut aus, während Linum dies viel weniger gut imstande ist. SCHREIBER⁶⁾ fand für die Majorität seiner Untersuchungs-

1) G. VILLE, *Compt. rend.*, Tome CXI, p. 158 (1890). — 2) DAUBENY, *Journ. prakt. Chem.*, Bd. LXIV, p. 457. — 3) G. LECHARTIER, *Compt. rend.*, Tome CVIII, p. 1058 (1884). — 4) D. PRIANISCHNIKOFF, *Ber. bot. Ges.*, Bd. XVIII, p. 411 (1900). — 5) KOSSOWITSCH, *Journ. f. exper. Landwirtsch.*, 1902 (russ. mit deutsch. Resümee) Sep. — 6) C. SCHREIBER, *Rev. gén. agronomique*, 1897.

objekte schwache Ausnutzung unlöslicher Phosphate. Hier hatte also der nach SCHLOESING stattfindende Übergang unlöslicher Phosphate in lösliche keinen genügenden Erfolg für die Ernährung der Pflanzen gehabt.

LIEBIG¹⁾ lenkte zuerst die Aufmerksamkeit darauf, daß man häufig in Wiesen glatte Kalkgeschiebe findet, deren Oberfläche mit feinen Furchen netzartig bedeckt ist. Jede solche vertiefte Linie entspricht einer Wurzelfaser, gleichsam als ob sich diese in den Stein eingefressen hätte. NÖGGERATH²⁾ beobachtete, wie Luzerne, auf einem alten Totenfelde wachsend, Knochenstücke vollständig mit Wurzelfilz durchsetzt hatte. SACHS³⁾ zeigte aber in seinen berühmt gewordenen Versuchen, wie man auf glatt polierten Marmorplatten, welche in die Erde eines Blumentopfes schräg eingestellt wurden, nach mehrwöchentlichem Wachstum der darin angesäten Pflanzen künstlich diese Korrosionsfiguren durch Pflanzenwurzeln sehr schön erhalten kann. Am besten ist es nach dem Vorgange von KNY⁴⁾ schwarzen Marmor anzuwenden, welcher selbst die Wurzelhaare in feinsten Kontaktätzung abbildet. Dadurch wird auch der Einwand, welchen MULDER⁵⁾ gegen die richtige Deutung dieser Erscheinungen seitens LIEBIG geltend machte, daß nur die in Zersetzung übergehenden älteren Teile der Wurzeln die Furchen erzeugen, widerlegt. Diese Zerstörungen, welche anfangs in kaum sichtbaren Spuren der Wurzeln auf Gesteinsoberflächen bestehen, werden im Laufe der Zeit zu geologisch bedeutsamen Ereignissen, und „der Zahn der Zeit“ ist in der Tat die unscheinbare Spur eines zarten Würzelchens.

SACHS befaßte sich auch bereits mit der Frage, auf welche Art die Wurzeln diese lösenden Wirkungen zustande bringen, und betrat hierbei den richtigen Weg, indem er verschiedene Mineralien auf ihre Fähigkeit korrodiert zu werden prüfte. Ebenso wie auf Marmor, wurden die Ätzungen auf Platten aus Dolomit, Magnesit und Osteolith beobachtet, Silikate zeigten jedoch keine Korrosionen; auf Gipsplatten wurde der Wurzelverlauf durch erhabene Linien gekennzeichnet, da die engangeschmiegtten Wurzeln den Gips gegen die Lösung durch die Bodenflüssigkeit schützten. Die Mineralien, bei denen nun SACHS Korrosion fand, sind sämtlich in kohlensäurehaltigem Wasser löslich. Nach den Angaben bei KNOP⁶⁾ ist erforderlichlich zur Lösung je eines Gewichtsteils des Minerals an kohlensäuregesättigtem Wasser: für Apatit 393 000, für gefälltes neutrales Calciumphosphat 1503, für basisches Calciumphosphat 1102, für gebrannte Knochen 2823, für Elfenbeinspäne 5620, für Calciumkarbonat 10 600 Teile Wasser. Zahlreiche andere Daten sind bei MULDER⁷⁾ zusammengestellt. SACHS selbst äußerte sich bezüglich der Rolle der Kohlensäure bei der Lösung von Gesteinen sehr vorsichtig. Bestimmter lauten die Angaben von REINKE⁸⁾ in späterer Zeit, und in der Tat läßt es sich experimentell wahrscheinlich

1) J. LIEBIG, Lieb. Ann., Bd. CV, p. 109 (1858). — 2) J. NÖGGERATH, Westermanns Illustr. Monatshefte, 1859, No. 35; zit. von NOBBE in Landw. Versuchstat., Bd. IV, p. 216 (1862). — 3) J. SACHS, Bot. Ztg., 1860, p. 117; Experimentalphysiol. (1865), p. 188. — 4) L. KNY, Sitz.-Ber. Ges. naturforsch. Freunde Berlin 1896, No. 7. Die Moosrhizoiden üben nach H. PAUL, Englers bot. Jahrb., Bd. XXXII, p. 231 (1903) keine korrodierenden Wirkungen aus. — 5) MULDER, Chemie der Ackerkrume, Bd. II, p. 270 (1862). — 6) W. KNOP, Kreislauf d. Stoffes (1868), Bd. I, p. 179. — 7) MULDER, Chemie der Ackerkrume, Bd. I, p. 515, 198. — 8) J. REINKE, Lehrb. d. allg. Bot. (1880), p. 467. Vgl. aber auch KNOP, l. c., p. 659.

machen, daß die von den Wurzeln produzierte CO_2 bei dem Zustandekommen der Korrosionen den Hauptanteil besitzt [CZAPEK¹⁾].

Wenn man feinstes gebranntes Gipsmehl mit dem gleichen Gewichte anderer wasserunlöslicher Verbindungen (Carbonat von Ca, Mg, Fe, Al, Phosphate derselben Metalle) und mit Wasser zu einem dicken Brei anrührt, und diesen Brei auf einer Spiegelglasplatte erstarren läßt, erhält man schöne zu Korrosionsversuchen trefflich geeignete Platten, deren Löslichkeit in verschiedenen Säuren bestimmt und gewählt werden kann. Ich konnte nun zeigen, daß alle jene Platten, welche aus einem in CO_2 -reichem Wasser merklich löslichen Stoffe bestanden (Ca-, Mg-, Fe-Karbonat, Ca-, Mg- und Fe-Phosphat) auch von den Wurzeln korrodiert wurden, während das in CO_2 -gesättigtem Wasser unlösliche, hingegen in HCl , HNO_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4 , Oxalsäure, Weinsäure, Apfelsäure, Citronensäure und Milchsäure lösliche Aluminiumphosphat von den Wurzeln nicht angegriffen werden konnte. Außer in CO_2 ist das Tonerdephosphat aber auch in Essigsäure und Propionsäure sehr wenig löslich. Diese beiden Fettsäuren geben aber eine intensive Bläuung in Kongorotlösungen, während Wurzeln, welche an mit Kongorot gefärbten Gipsplatten hingen, keine blauen Spuren hinterlassen. Damit sind auch diese Säuren als Ursache der Korrosionen ausgeschlossen, und wir müssen der Kohlensäure die Hauptrolle bei den in Rede stehenden Lösungsvorgängen zuteilen. Die Versuche mit Kongorot widerlegen aber auch die neuestens von PRIANISCHNIKOFF²⁾ als möglich hingestellte Ansicht, daß organische Säuren für die Korrosion von Kalkplatten verantwortlich zu machen sind. Wenn in den Sandkulturen von PRIANISCHNIKOFF Aluminiumphosphat tatsächlich von verschiedenen Pflanzen als Phosphatquelle ausgenutzt werden konnte, so kommen hierbei nicht allein die aktiven Tätigkeiten der Wurzeln, sondern auch alle sekundären nicht mikrobischen und mikrobischen Umsetzungen im nicht sterilen Substrate in Frage. Vielleicht genügt sogar der minimale in CO_2 lösliche Anteil des AlPO_4 , um in längerer Zeit merkliche Nährwirkungen zu erzielen.

Die CO_2 -Produktion der Wurzeln war schon älteren Forschern [MURRAY, WIEGMANN³⁾] aufgefallen, und WIEGMANN und POLSTORFF hatten dieselbe in einfacher Weise dadurch zuerst nachgewiesen, daß sie Wurzeln einige Stunden in neutraler schwacher Lakmuslösung wachsen ließen, worauf sich Rotfärbung einstellte, welche durch Kochen leicht zum Verschwinden gebracht werden konnte. Auch die Entfärbung von sehr schwach alkalischer, mit Phenolphthalein rot gefärbter Flüssigkeit durch Wurzeln beruht, wie ich gezeigt habe (l. c. 1896), nur auf der CO_2 -Ausscheidung. KNOP⁴⁾ berichtete über eine Reihe von quantitativen Bestimmungen der von Wurzeln abgegebenen CO_2 , welche bei einer Maispflanze von 90 cm Höhe in 24 Stunden zwischen 0,201 und 0,558 g CO_2 bei gewöhnlicher Temperatur betrug, während eine kräftig wachsende Bohnenpflanze in 12 Nachtstunden zwischen 0,020 und 0,076 g CO_2 erzeugte. Bei normal im Boden vegetierenden Wurzelsystemen dürften wohl noch bedeutend höhere Zahlen erreicht werden. Voraussichtlich ist nun gerade die Imbibitionsflüssigkeit der schleimigen Membranschichten der Wurzelhaare, welche mit den Bodenpartikelchen in so innigem Kontakte stehen, sehr reich an gelöster Kohlensäure. Da nun diese Kohlen-

1) F. CZAPEK, Jahrb. wiss. Bot., Bd. XXIX, p. 321 (1896). — 2) D. PRIANISCHNIKOFF, Ber. bot. Ges., Bd. XXII, p. 184 (1904). — 3) J. MURRAY, zit. bei TREVRANUS, Physiolog., Bd. II, p. 111; A. J. WIEGMANN sen., Jahresber. üb. d. Result. d. Arb. physiol. Bot., 1834, v. MEYEN. — 4) KNOP, Kreislauf d. Stoff., Bd. I, p. 660.

säurelösung nicht anders wirkt, wie jede andere Säure von entsprechender Konzentration von H-Ionen, so können die Korrosionserscheinungen sehr gut durch die von den Wurzeln erzeugte CO_2 allein hervorgebracht werden.

Durch diese Tatsachen und Experimente ist sicher nachgewiesen, daß die Pflanzenwurzeln durch vitale Prozesse die Löslichkeit der mit ihnen in Kontakt stehenden Bodenteilchen vermehren und aktive Lösungsprozesse verursachen. Erklären nun aber alle diese Ergebnisse den kolossalen Einfluß der Vegetation auf den Boden? In älterer und neuerer Zeit begegnen wir diesbezüglich nur berechtigten Zweifeln. Schon LIEBIG¹⁾ machte geltend, daß wir durch Auslaugen des Bodens mit kohlensäurereichem Wasser nur verschwindende Bruchteile derjenigen K und P_2O_5 -Menge zu entziehen vermögen, welche sich die Pflanzen zunutze machen können. Auch DIETRICH²⁾ fand, daß aus Buntsandstein- und Basalthöden durch die Vegetation bedeutend mehr Bestandteile entzogen wurden, als bloße Verwitterung in lösliche Form zu bringen vermag. In neuerer Zeit begegnet man am häufigsten der Vorstellung, daß die Wurzeln außer CO_2 auch noch stärkere Säuren produzieren, welche kräftig aufschließende Wirkung auf unlösliche Mineralien besitzen. Welche Berechtigung hat nun diese Ansicht?

Bei seinen Versuchen, elektrochemische Kräfte in Pflanzen nachzuweisen, entdeckte 1833 BECQUEREL³⁾, daß alle Keimwurzeln, auf angefeuchtetes neutrales Lakmuspapier gelegt, die Eigenschaft haben, dasselbe an den Berührungsstellen lebhaft und dauernd rot zu färben. Zweifellos ist hier Kohlensäure nicht die Ursache, und wie ich (l. c. 1896) dargelegt habe, wurde irrigerweise lange Zeit hindurch diese Erscheinung mit der durch CO_2 verursachten Gesteinskorrosion zusammen auf eine gemeinsame Ursache bezogen. BECQUEREL meinte, es handle sich um Essigsäure; andere Autoren, wie SPRENGEL⁴⁾, ließen die Natur der Säure unbestimmt; BOUSSINGAULT⁵⁾ nahm an, es dürfte Milchsäure vorliegen. Aber sowohl die Ansicht von BECQUEREL, welcher sich später OUDEMANS und RAUWENHOFF⁶⁾, LIEBIG⁷⁾, sowie SCHOOR⁸⁾ angeschlossen haben, wie die letzterwähnte Meinung ist nicht zutreffend, wie schon 1862 durch SCHULZ⁹⁾ nachgewiesen worden ist. Dagegen gelang es GOEBEL¹⁰⁾ in neuerer Zeit tatsächlich, eine organische Säure, nämlich Ameisensäure, in der Kulturflüssigkeit von *Lepidium*- und *Hordeum*-keimlingen aufzufinden, was ich vollständig bestätigt fand. Allein diese Ameisensäure stammt nicht von den Wurzelhaaren, welche vorzugsweise die Lakmusrötung hervorrufen, sondern von den sich abschülfernden Wurzelhaubenzelle und entsteht wohl durch sekundäre Zersetzungsprozesse. Auch scheint nicht freie Ameisensäure, sondern ein Alkalisalz derselben vorzuliegen. Wenn man die Wurzelhaare und die Wurzelspitze zwischen blauem Lakmuspapier zerdrückt, zeigt sich bei den ersteren eine deut-

1) LIEBIG, Die Chemie in ihrer Anwend. etc., 7. Aufl., Bd. II, p. 108 (1862). — 2) DIETRICH, zit. bei A. MAYER, Agrik.-Chem., Bd. II, p. 1 (Bodenkunde), 4. Aufl., p. 58 (1895). — 3) BECQUEREL, Ann. chim. phys. (2), Tome LII, p. 240 (1833); Lieb. Ann., Bd. VIII, p. 92 (1833); Archiv. de Bot., Tome I, p. 400 (1833). — 4) C. SPRENGEL, Lehre v. Dünger (1839), p. 23. — 5) J. B. BOUSSINGAULT, Die Landwirtsch. in ihren Bezieh. zur Chem., deutsch v. GRAEGER, 2. Aufl., 1851, Bd. I, p. 24. — 6) A. C. OUDEMANS u. RAUWENHOFF, Linnaea, Bd. XXX, p. 220 (1859–60). — 7) LIEBIG, l. c., Bd. II, p. 7. Vgl. auch MERCADANTE u. COLOSI, Ber. chem. Ges., Bd. VIII, p. 442 (1875). — 8) W. K. SCHOOR, Just bot. Jahresber., 1878, Bd. I, p. 547. — 9) M. SCHULZ, Journ. prakt. Chem., Bd. LXXXVII, p. 129 (1862). — 10) GOEBEL, Pflanzenbiol. Schilderungen, Bd. II, p. 211 (1891). Über die Bestimmung: CZAPEK, l. c., p. 335 ff.; A. LIEBEN, Sitz.-Ber. kais. Akad. Wien, Bd. CII (11b), p. 717 (1893).

lich stärker saure Reaktion. Ich selbst versuchte sowohl in der Kulturflüssigkeit von Keimlingen, wie in den rot gefärbten Partien von Lakmuspapier auf mikrochemischem Wege die vorhandenen Stoffe zu identifizieren. Da sich sehr allgemein Kali und Phosphorsäure nachweisen ließen, kam ich zur Ansicht, daß die roten Flecke von saurem Kaliumphosphat (KH_2PO_4) herrühren, welches in geringer Menge in den Wurzelhaarmembranen zugegen ist. Jedoch geben die Tröpfchen, welche man im feuchten Raume als Ausscheidung der Wurzelhaare regelmäßig beobachten kann, keine saure Reaktion, so daß man im Zweifel sein kann, ob die Rötung des blauen Lakmuspapieres im Kontakte mit Wurzelhaaren wirklich auf ein saures Sekret zu beziehen ist, oder ob geringfügige Diffusionsprozesse ohne größere ökologische Bedeutung hierbei in Betracht kommen. Daß beim Nachweise des KH_2PO_4 in den roten Stellen des Lakmuspapieres durch die beim Abnehmen der Wurzeln unvermeidlichen Verletzungen der Wurzelhaare und Austritt von Zellsaftbestandteilen das Resultat nicht beeinflußt wird, geht daraus hervor, daß man in der Kulturflüssigkeit von Keimlingen, die frei in Wasser eintauchten, dieselben Befunde erhält.

Obwohl es sich nicht in Abrede stellen läßt, daß durch das nachgewiesene KH_2PO_4 als Säure mäßiger Stärke gewiß Wirkungen auf das Substrat ausgeübt werden können, hat es bisher kaum den Anschein, als ob diese Effekte im natürlichen Leben der Wurzeln große Bedeutung hätten, wie ja schon der Ausfall der Korrosionsversuche zeigt. Auch müssen wohl noch Versuche mit vollentwickelten Wurzelsystemen die an Keimwurzeln angestellten ergänzen. Säurewirkungen könnten jedoch auch ohne Sekretion durch chemische Umsetzungen im Bodensubstrate bedingt sein. Es steht einmal kein theoretisches Bedenken der Annahme entgegen, daß die elektive Tätigkeit der Wurzeln bei der Resorption von Salzen sich nicht allein auf die undissoziierten Molekel, sondern auch auf die Ionen erstreckt, so daß gegebenenfalls nur das Kation aufgenommen wird, während das Anion (der Säurerest) zurückbleibt. Anders haben wir uns wohl auch die Entstehung der Salzsäure im Magensaft nicht zu denken. Doch fehlen hierüber experimentelle Nachweise. Es wurde wohl von RAUTENBERG und KÜHN¹⁾ angegeben, daß Wurzeln von Mais und Bohne in Chlorammoniumlösung saure Reaktion im Laufe einiger Tage erzeugen; bei Ammoniumsulfat, -nitrat, -phosphatdarreichung erfolgte keine Ansäuerung. Dieser Effekt könnte sehr wohl auf Zurückbleiben der Cl-Ionen beruhen. Mir selbst mißlang die Wiederholung des Versuches, da die Versuchsbedingungen in der zitierten Arbeit viel zu ungenau angegeben sind. Ein Gegenstück könnte die Beobachtung NÄGELIS²⁾ liefern, wonach in mit Weinsäure angesäuerten Schimmelpilzkulturen die Reaktion neutral wurde, ja bei Asparagin-Nährlösung sogar schwach alkalisch. Das alles ist noch experimentell auf eine gesicherte Basis zu stellen. In der von KOHN³⁾ geäußerten Form dürfte aber die Theorie der Säurebildung durch Umsetzung im Substrate wohl kaum aufrecht zu erhalten sein. Die ältere von LIEBIG und ZÖLLER⁴⁾, ferner von EMMERLING⁵⁾ über die Natur der Säurewirkung der Wurzeln im

1) F. RAUTENBERG u. G. KÜHN, Landw. Versuchstat., Bd. VI, p. 355 (1864). Hierzu VINES, Lectures on the Physiol. of Plants (1886), p. 55. — 2) C. v. NÄGELI, Sitz.-Ber. königl. bayr. Akad. München, 3. Mai 1879, p. 308. — 3) R. KOHN, Landw. Versuchstat., Bd. LII, p. 315 (1899). Vgl. hierzu CZAPEK, *ibid.*, p. 467. C. MONTANARI, Staz. sper. agr. ital., Vol. XXXVII, p. 806 (1904). — 4) Ph. ZÖLLER, Landw. Versuchstat., Bd. V, p. 40 (1863); SCHUMACHER, *ibid.*, Bd. IV, p. 270 (1862). — 5) A. EMMERLING, Ber. chem. Ges., Bd. X, p. 650 (1877).

Boden läuft nur teilweise auf die Heranziehung chemischer Umsetzungen im Substrate hinaus und setzt voraus, daß in dem Zellinhalt der Wurzelhaare eine saure Lösung vorhanden ist, welche in freien diosmotischen Austausch mit Salzen des Bodens treten kann. Die theoretische, vollkommen unanfechtbare Grundlage ist die, daß durch Massenwirkung dieser verdünnten schwächeren Säure mit der Zeit ansehnliche Mengen unlöslicher Bodensalze umgesetzt werden können. Füllt man ein Trichterrohr mit Wasser, welchem eine leicht saure Reaktion durch einige Tropfen einer schwachen Säure erteilt worden ist, und überbindet dasselbe mit Schweinsblase, welche feucht erhalten wird, so kann man sich leicht davon überzeugen, daß sehr bald nach Auflegen eines Stückchens Ca - oder Mg -Phosphat, Ca -Carbonat etc. die betreffenden Ionen Ca , Mg , HPO_4 in der Rohrflüssigkeit nachweisbar sind. Kann sich hierbei in der Rohrflüssigkeit ein schwer lösliches Salz bilden, wie bei der Diffusion von Oxalsäure gegen CaCO_3 , so sind aus naheliegenden Gründen die Vorgänge besonders beschleunigt.

Eine weitere Reihe von Möglichkeiten eröffnet sich, wenn wir an durch Mikroben bedingte Spaltungen und Fettsäurebildung auf Kosten der abgestoßenen Zellen (deren Kohlenhydrate und Proteinsubstanzen) denken. Schon MULDER¹⁾ deutete solche Eventualitäten allgemein an. Doch fehlen derzeit Untersuchungen, welche es erlauben würden, die Tragweite dieser Vorgänge, die ja unstreitig in gewissem Ausmaße stattfinden, genügend abzuschätzen. Aus dem Vorgeführten dürfte sich ermaßen lassen, wie groß die Sicherheit ist, welche man besitzt, wenn man aus dem an Zellsaft von Wurzeln ermittelten Aziditätsgrad auf die Assimilierbarkeit unlöslicher Bodenbestandteile schließt [z. B. DYER²⁾] und mit einer Säure (Zitronensäure) von annähernd der gleichen Azidität die Bodenqualität zu ermitteln trachtet. Angewendet wurde 1-proz. Zitronensäure. Die Ansicht, daß Eisensalze (Eisentartrat) die Hauptwirkung bei der Aufschließung der unlöslichen Bodenbestandteile ausüben, wie POULET³⁾ will, wird durch nichts bewiesen.

Kommen nun andere „Wurzelausscheidungen“ als Säuren bei der Aufschließung unlöslicher Bodenbestandteile und überhaupt für die Wirkung der Vegetation auf den Boden in Betracht? In älterer Zeit spielten die Wurzeln in ihrer Bedeutung als Ausscheidungsorgane eine große Rolle. Es war wohl 1768 zuerst der anonyme Verfasser (S. SIMON) der Schrift „Des Jacinthes“, welcher solche Anschauungen äußerte. Später führte BRUGMANS⁴⁾ eingehend aus, wie besonders des Nachts durch die äußersten Enden der Würzelchen Säfte auströpfelten, welche den benachbarten Pflanzen teils schädlich, teils nützlich seien. Da bedeutende Männer, wie A. v. HUMBOLDT⁵⁾, sich dieser Theorie anschlossen, gewannen diese Ideen viel Verbreitung. SENEBIER⁶⁾ brachte die an den Wurzeln im feuchten Raume erscheinenden Tröpfchen mit der Ausscheidungslehre in Zusammenhang. Später vertraten PLENK⁷⁾ und ganz

1) MULDER, *Physiol. Chem.* (1844), p. 703. — 2) B. DYER, *Journ. chem. soc.*, 1894, p. 115; A. D. HALL u. PLYMEN, *Proc. chem. soc.*, Vol. XVII, p. 239 (1901); BERJU, *Landw. Versuchstat.*, Bd. LV, p. 19 (1901); SJOLLEMA, *Chem.-Ztg.*, Bd. XXV, p. 311 (1901). — 3) V. POULET, *Compt. rend.*, Tome CXXIII, p. 356 (1896). — 4) BRUGMANS, *De mutata humorum in regno organico indole*, 1786. Das oft wiederkehrende Zitat „De Lolio ejusdemque varia specie“ 1785, ist wohl auf HUMBOLDT, l. c., zurückzuführen. Eine Schrift „de lolio“ ist nicht aufzufinden. Vgl. TREVIRANUS, *Physiologie*, Bd. II, p. 115. — 5) A. v. HUMBOLDT, *Aphorismen a. d. chem. Physiol. der Pflanz.*, 1794, p. 116. Vgl. aber p. 184 die Bemerkungen v. HEDWIG. — 6) J. SENEBIER, *Physiol. végét.*, Tome I, p. 315. — 7) J. PLENK, *Physiol. u. Path. d. Pflanz.*, 1801, p. 67.

besonders MACAIRE PRINSEP¹⁾ die Lehre von den Wurzelexkreten, ja (GASPARRINI²⁾) wollte sogar gesehen haben, wie sich die Wurzelhaare durch einen Deckel öffnen, um das Sekret zu entleeren. Seit COTTA³⁾ taten zahlreiche Forscher, vor allem WALSER, MOHL, LINK, MEYEN⁴⁾ dar, daß die sogenannten „Wurzelasscheidungen“ vieler Autoren nur die in regressiver Metamorphose begriffenen, verquollenen, abgestoßenen Wurzelhaubenzellen waren, und die von BRUGMANS vermuteten „Feindschaften“ und „Freundschaften“ der Pflanzen sich durch nähere Beobachtung nicht bewahrheiten. Was sich vielmehr über Exosmose und Endosmose an Wurzeln sagen läßt, hat bereits BOUSSINGAULT⁵⁾ zutreffend zusammengefaßt. Nun finden sich aber wertvolle Aschenstoffe mit organischen Substanzen zusammen in den pflanzlichen und tierischen Resten im Boden, welche im Humifikationsprozesse begriffen sind. Sind die Wurzeln der Phanerogamen imstande, sich diese Substanzen direkt durch aktive Wirkungen zugänglich zu machen, oder sind sie ganz auf die werktätige Mithilfe der Bodenbakterien und Pilze, auf die mikrobischen Mineralisierungsprozesse angewiesen? Es hat derzeit den Anschein, als ob vorwaltend letzteres der Fall wäre. MOLISCH⁶⁾ hat in einer inhaltsreichen Arbeit der Idee Ausdruck verliehen, daß die Pflanzenwurzeln oxydierende, reduzierende Wirkungen auf ihr Substrat ausüben und auch amylytische und Invertasenwirkungen entfalten. Die als Kaliumpermanganatreduktion angegebene Braunfärbung der Wurzeloberfläche in sehr verdünnter KMnO_4 -Lösung wurde schon von SACHS⁷⁾ beobachtet und richtig auf die Abwesenheit einer undurchlässigen Cuticula bei Wurzeln bezogen. Wahrscheinlich hängt diese Erscheinung teils mit der Produktion von Ameisensäure, dann aber überhaupt mit der Reaktion zwischen den Zellmembransubstanzen und dem Permanganat zusammen. Die von MOLISCH aufgefundene Bläuung von Guajakharzemulsion durch Wurzeln dürfte wohl tatsächlich auf Oxydasen zurückzuführen sein; sie tritt aber nicht ein, wenn man auf das sorgfältigste Verletzungen der Wurzeln vermeidet (CZAPEK l. c. 1896). Das letztere gilt auch von den diastatischen, invertierenden und proteolytischen Wirkungen an der Wurzeloberfläche. Auch DUCLAUX⁸⁾ konnte hinsichtlich einer Enzymproduktion durch Wurzeln nur zu negativen Ergebnissen gelangen.

Daß die von den Huminstoffen der Ackererde gebundenen Mineralstoffe besondere Bedeutung als Nährstoffe bei den Wurzeln haben, hat EGGERTZ⁹⁾ angenommen, ohne daß ich seiner Argumentation ohne weiteres beistimmen könnte.

Ob die von TAVERNIER¹⁰⁾ an Citrus- und Punicawurzeln beobachteten „Asscheidungen“ von Gips und Calciumkarbonat normale Bildungen waren, ist mir zweifelhaft.

1) MACAIRE PRINSEP, Ann. chim. phys. (2), Tome LII, p. 225 (1833); Lieb. Ann., Bd. VIII, p. 78 (1833); DECANDOLLE, Physiologie, Bd. I, p. 218 (1833). Auch CHATIN, Bot. Ztg., 1847, p. 782. — 2) GASPARRINI, Bot. Ztg., 1857, p. 773; Ricerche sulla Natura dei Succiatori, 1856. — 3) H. COTTA, Naturbeobacht. über Beweg. u. Funktion d. Saftes (1806), p. 47. — 4) E. WALSER, Dissert. Tübingen, 1838; MOHL, Pflanzenzelle, p. 96; LINK, Grundlehren d. Anat. u. Physiol. (1807), p. 136; Flora 1848, p. 591; CAUVET, Ann. sc. nat. (4), Tome XV, p. 320 (1861); MEYEN, Neues System d. Pflanzenphysiol., Bd. II, p. 525 (1838); MULDER, Physiol. Chem. (1844), p. 680. — 5) BOUSSINGAULT, Agronomie etc., Tome V, p. 308. — 6) H. MOLISCH, Sitz.-Ber. Wien. Akad., Bd. XCVI (I), p. 85 (1887). — 7) J. SACHS, Landw. Versuchstat., Bd. II, p. 24 (1860). — 8) E. DUCLAUX, Compt. rend., Tome C, p. 66 (1885). — 9) C. G. EGGERTZ, Chem. Centr., 1889, Bd. I, p. 343. — 10) TAVERNIER, Bull. soc. bot. France, Tome XXXVII, p. 48 (1890).

Eine Reihe wichtiger Wechselwirkungen zwischen Wurzel und Boden fällt außerhalb des engeren Rahmens der „Biochemie“. Dahin gehören die mechanischen Wirkungen, welche die Wurzeln durch ihr Längen- und Dickenwachstum ausüben, und die instände sind, Ritzen im festen Gestein zu erweitern, ja Felsen zu sprengen, und so die Kontaktfläche der Bodengesteine mit der umspülenden Flüssigkeit zu vergrößern. Aber auch die Vermehrung der humusbildenden pflanzlichen Reste, die hierdurch bedingte Ansiedelung von Bodenmikroben der verschiedensten Wirkungsart, gehört mit zu den Wirkungen der Vegetation auf den Boden, welche im Laufe der Zeit den Fels urbar machen: das Gestein trocknet, von der dünnen Humusschicht bedeckt, nicht mehr völlig aus, wird fortdauernd an seiner Oberfläche ausgelaugt, die Bodenmikroben beteiligen sich selbst am Umsatz der gelösten Mineralstoffe. Die Untermischung mit organischen Resten verleiht dem Boden erst seine Wasser-haltende Kraft, die Fähigkeit, Mineralstoffe absorbiert zu halten und erhält dauernd die Möglichkeit einer guten gleichmäßigen Durchlüftung.

Alle diese Faktoren begünstigen wieder das Gedeihen der Wurzeln und ihre aufschließende Tätigkeit, und so schließt sich dieser Kreis, der so reich an wechselvollen Erscheinungen uns eine unerschöpflich reiche Quelle der wichtigsten biologischen Probleme darstellt.

Anhang: Methodische Hinweise.

Es kann hier aus mancherlei Gründen nicht unsere Aufgabe sein, die Methoden des Nachweises und der Bestimmung der Aschenstoffe pflanzlicher Materialien in extenso darzustellen. Begründet sind die meisten der bis zum heutigen Tage allgemein angewendeten Bestimmungsmethoden von LIEBIG selbst und seinen Schülern, welche den Anstoß dazu gaben, möglichst zahlreiche Erfahrungen über die Aschenbestandteile der Gewächse zu sammeln. Die trefflichen methodologischen Arbeiten von HEINTZ, ROSE, STRECKER, WILL und FRESENIUS¹⁾, welche um das Jahr 1850 herum die Wissenschaft bereicherten, waren das beste Zeugnis dafür, auf wie fruchtbaren und wohl vorbereiteten Boden diese Anregungen fielen, und als Denkmal dieser Zeit mögen wir die Sammlung der vielen tausend Aschenanalysen ansehen, welche WOLFF in außerordentlich sorgfältiger Arbeit zusammengestellt hat, und welche die Zeit bis 1880 umfassen.

Eine genaue Darstellung der Methoden findet man außer in den rein analytisch-chemischen Handbüchern in KÖNIGS Handbuch der Untersuchung landwirtschaftlich wichtiger Stoffe²⁾, ferner besonders auch in einer ausführlichen Arbeit von TOLLENS³⁾.

In den beiden letzten Dezennien ist jedoch die Pflanzenphysiologie so bedeutend in ihren Fragestellungen und in ihren Verbindungen mit den übrigen physikalischen und biologischen Wissenschaften vorgeeilt, daß, wie in unseren Darlegungen immer wieder zu ersehen war, das

1) W. HEINTZ, Pogg. Ann., Bd. LXXII, p. 113 (1847); H. ROSE, *ibid.*, Bd. LXX, p. 449 (1847); Bd. LXXXVI, p. 305, 324 (1849); Bd. LXXX, p. 94 (1850); A. STRECKER, Lieb. Ann., Bd. LXXIII, p. 339 (1850); H. WILL u. FRESENIUS, *ibid.*, Bd. L, p. 363 (1844); W. KNOP, Journ. prakt. Chem., Bd. XXXVIII, p. 14 (1846). — 2) J. KÖNIG, Die Untersuch. landw. u. gewerbl. wicht. Stoffe, 2. Aufl., 1898, p. 186. — 3) B. TOLLENS, Journ. f. Landwirtsch., Bd. L, p. 231 (1902).

angesammelte ältere Material leider modernen Ansprüchen nicht mehr genügt, zumal so oft nur praktische Gesichtspunkte berücksichtigt wurden. Es wäre so ziemlich die ganze Arbeit noch einmal vorzunehmen, wenn die notwendige neue Basis gesichert werden soll. Und auch die Methoden sind gegenwärtig so in Umbildung begriffen, daß in physiologischen Laboratorien es kaum mehr statthaft ist, den herkömmlichen Untersuchungsgang auf die Aschenstoffe in jedem Falle schematisch anzuwenden, sondern daß es eines der ersten Erfordernisse der Arbeit genannt werden muß, die passendsten Methoden durch eigene kritische Arbeit zu eruieren, beziehungsweise erst den Zwecken der Arbeit anzupassen.

Dies bezieht sich schon auf die Zerstörung der organischen Substanz, welche nach den älteren Veraschungsverfahren wohl nie ohne Verluste nach irgend einer Richtung bewerkstelligt wird. Es fehlt nicht an vervollkommenen Veraschungsapparaten [z. B. die von WISLICENUS¹⁾ angegebene Vorrichtung oder die wohl bald allgemein zu benutzenden elektrischen Veraschungsöfen]; doch wird es in zahlreichen Fällen vorteilhaft sein, Säuren zur Zerstörung der organischen Stoffe anzuwenden, entweder die KJELDAHLsche Mischung oder das von NEUMANN²⁾ vorteilhaft befundene konzentrierte Schwefelsäure-Salpetersäure-Gemisch. Auch H_2SO_4 -Persulfat (CAROSche Säure) ist versucht worden [TARUGI³⁾]. Ferner ist das (von Verlusten an organisch gebundenem Schwefel wohl nie freie) Verfahren von GROUVEN⁴⁾: Anwendung von überhitztem Wasserdampf bei 400—700° zu nennen. Für physiologische Zwecke dürfte besonders die Zerstörung der organischen Substanz mit konzentrierten Säuren weitgehend anwendbar sein.

Bei der Berechnung der einzelnen Aschenbestandteile entspricht dem heutigen Stande der Wissenschaft wohl kein anderes Verfahren, als dieselben als Ionen anzuführen, was aber erst in sehr wenigen Arbeiten geschehen ist. Die Methoden zur Aufsuchung der wichtigsten Aschenstoffe in pflanzlichen Geweben wurden, soweit sie physiologisch unentbehrliche Hilfsmittel darstellen, zumeist schon angeführt. Die nachfolgenden Bemerkungen mögen als Ergänzungen und Hinweise auf physiologisch verwendbare Methoden, ohne Anspruch auf Vollständigkeit, dienen.

Alkalimetalle. Die älteren Methoden lassen für das Kali die Wägung als Chlorid oder Platindoppelchlorid, für das Natrium nur die Bestimmung als Chlorid zu. BOES⁵⁾ hat auch wieder eine neue Chloridmethode beschrieben. Schon lange Zeit wird angegeben, daß man gerade bei den Chloriden Verluste durch Verflüchtigung zu befürchten hat [AUDOUARD⁶⁾]. Nach WOY⁷⁾ scheint jedoch der angegebene Verlust an Kali durch Verflüchtigung mehr auf Rechnung der Feststellung dieses Verlustes zu kommen. Geringe Mengen von Chlornatrium kann man von Chlorkalium durch Auslaugen mit verdünntem Alkohol trennen, welcher das NaCl leichter löst [RÖTTGER-PRECHT⁸⁾]. Große Vorteile bietet die Anwendung der von

1) H. WISLICENUS, Zeitschr. analyt. Chem., Bd. XL, p. 441 (1901); G. M. TUCKER, Journ. Landwirtsch., Bd. XLVIII, p. 64 (1900). — 2) A. NEUMANN, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXVII, p. 114 (1902); Bd. XLIII, p. 32 (1904). — 3) N. TARUGI, Gazz. chim. ital., Vol. XXXII (II), p. 380 (1902); Vol. XXXIV (I), p. 324 (1904). — 4) GROUVEN, Landw. Versuchstat., Bd. XXVIII, p. 343. Über physiologische Aschenanalysen u. ihre Aufgaben auch DENNSTEDT u. RUMPF, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XLI, p. 42 (1904). — 5) A. BOES, Apothek.-Ztg., Bd. XVII, p. 201 (1902). — 6) AUDOUARD, Journ. prakt. Chem., Bd. II, p. 275 (1834). — 7) WOY, Zeitschr. Untersuch. Nahr.- u. Genußmittel, 1903, p. 893. — 8) RÖTTGER-PRECHT, Ber. chem. Ges., Bd. XVIII, p. 2076 (1885).

DE KONINGK¹⁾ entdeckten Kalireaktion: 10 Proz. NaNO_2 und etwas Kobaltchlorür, mit Essigsäure angesäuert, gibt noch mit 0,1 Proz. KCl -Lösung einen gelben Niederschlag von Kaliumnatriumkobaltinitrit. CURTMAN²⁾ empfahl Natriumkobaltinitrit direkt als K-Reagens zu verwenden. Nach BJILMANN³⁾ kann man mit diesem Reagens noch in 10 proz. Salzlösung 1 Äqu. K neben 4000 Äqu. Na nachweisen. Darauf basierend, hat GILBERT⁴⁾ eine sehr brauchbare gewichtsanalytische Methode zur Kalibestimmung ausgearbeitet. AUTENRIETH und BERNHEIM⁵⁾ haben dieselbe physiologischen Zwecken adaptiert. Eine Kalibestimmungsmethode, welche Säureaufschließung benutzt, hat NEUBAUER⁶⁾ angegeben. Sie beruht auf der Trennbarkeit der Alkalisulfate von Mg , PO_4 , Fe , Al durch gesättigte Ätzkalklösung. Alle diese Methoden sind zu pflanzenphysiologischen Zwecken noch sehr wenig benutzt worden. Zum Nachweise sehr kleiner Mengen von Alkalien und Säuren endlich mag die Anwendung von mit Lakmus gefärbten Coconfäden unter dem Mikroskop nach EMICH⁷⁾ noch manche Anwendung in der Physiologie finden.

Magnesia. Kristalle zum mikrochemischen Nachweise soll man nach Pozzi-Escor⁸⁾ mit der Fällung als Phosphat ohne Ammoniakzusatz erhalten; doch ist die Reaktion nicht so empfindlich, wie in ammoniakalischer Lösung. Eine ammoniakalische Mg -Salzlösung mit mellithsaurem Ammon eingedampft gibt nach Pozzi-Escor schöne Kristalle von mellithsaurer Ammoniakmagnesia. Nach ROMJN⁹⁾ ist es zum mikrochemischen Mg -Nachweis empfehlenswert, Zitronensäure zuzusetzen, bevor man als Doppelposphat fällt. Nur Gegenwart von viel Zink stört diese empfindliche Probe. Zur quantitativen Mg -Bestimmung und Trennung von Alkalien eignen sich nach HERZ und DRÜCKER¹⁰⁾ die Mg -Fällungen mit organischen Basen: Dimethylamin, Guanidin.

Zur Kalkbestimmung sind die neueren Arbeiten von PASSON¹¹⁾ und von PETERS¹²⁾ zu vergleichen.

Über Eisenbestimmungsverfahren zu physiologischen Zwecken handeln SOGIN¹³⁾ sowie SCHMEY¹⁴⁾. Zur Bestimmung kleiner Mangamengen kann man nach H. MARSHALL¹⁵⁾ durch Erhitzen mit Ammoniumsulfat das gesamte Mangan als Superoxyd abscheiden. In Gegenwart von etwas Silbersalz findet aber Permanganatbildung statt, durch dessen Färbung man noch 0,001 mg Mn in $\frac{1}{2}$ ccm Flüssigkeit nachweisen kann.

Phosphorsäure. Den früher reproduzierten Angaben sei noch hinzugefügt, daß auch JOLLY¹⁶⁾ in (tierischen) Geweben mit Hilfe der

- 1) L. DE KONINGK, Zeitschr. analyt. Chem., Bd. XX, p. 390 (1881). — 2) O. CURTMAN, Ber. chem. Ges., Bd. XIV, p. 1951 (1881). — 3) E. BJILMANN, Zeitschr. analyt. Chem., Bd. XXXIX, p. 284 (1900). — 4) K. GILBERT, Dissert. Tübingen, 1898. — 5) W. AUTENRIETH u. R. BERNHEIM, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXVII, p. 29 (1902). Mikrochem. Anwendung: A. B. MACALLUM, Journ. of Physiol., Vol. XXXII, p. 95 (1905). Eikonogen als Kalireagens: ALVAREZ, Chem. News, Vol. XCI, p. 146 (1905). — 6) H. NEUBAUER, Zeitschr. analyt. Chem., Bd. XLIII, p. 14 (1904). Phosphorwolframsäure als Kalireagens: E. WÖRNER, Ber. pharm. Ges., Bd. X, p. 4 (1900). — 7) F. EMICH, Monatshefte Chem., Bd. XXII, p. 670 (1901). — 8) E. Pozzi-Escor, Chem. Centr., 1901, Bd. I, p. 540 u. 1175. — 9) G. ROMJN, Zeitschr. analyt. Chem., Bd. XXXVII, p. 300 (1898). — 10) W. HERZ u. K. DRÜCKER, Zeitschr. anorgan. Chem., Bd. XXVI, p. 347 (1901). — 11) M. PASSON, Zeitschr. angew. Chem., 1898, p. 776; 1901, Bd. XIV, p. 285. — 12) CH. A. PETERS, Chem. Centr., 1901, Bd. II, p. 869. — 13) C. A. SOGIN, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XV, p. 93 (1890); F. RÖHMANN u. F. STEINITZ, Zeitschr. analyt. Chem., Bd. XXXVIII, p. 433 (1899). — 14) M. SCHMEY, *ibid.*, Bd. XXXIX, p. 215 (1903). — 15) H. MARSHALL, Chem. News, Vol. LXXXIII, p. 76 (1901); Chem. Centr., 1901, Bd. I, p. 705; P. PICHARD, Compt. rend., Tome CXXVI, p. 550 (1898); D. VITALI, Chem. Centr., 1898, Bd. II, p. 942; J. GÖSSL, Beih. bot. Centr., Bd. XVIII (1), p. 121 (1904). — 16) L. JOLLY, Compt. rend., Tome CXXV, p. 538 (1897).

Molybdat- HNO_3 -Methode den Nachweis von organisch gepaarter Phosphorsäure geführt hat. Nach BEHRENS¹⁾ kann man mit Hilfe der Molybdatreaktion mikrochemisch noch 0,000015 mg Phosphorsäure nachweisen. Zur quantitativen Phosphorsäurebestimmung läßt sich die Molybdatfällung sehr allgemein anwenden und es geschieht die Fällung gegenwärtig gewöhnlich in Gegenwart von Ammoniumcitrat („Citratmethode“), bezüglich welcher Methode wohl auf die Handbücher der analytischen Chemie verwiesen werden darf. Die Molybdatfällung läßt sich auf die P_2O_5 -Bestimmung im Ätherextrakt, Wasserextrakt von Pflanzenmaterialien gewöhnlich leicht anwenden. Größere Schwierigkeiten entstehen bei der Bestimmung der Gesamtphosphorsäure durch das Veraschen, weil bei dem zur Verhütung von Zersetzungen angewendeten Zusätze von K_2CO_3 während des Glühens Pyrophosphorsäure teilweise gebildet wird, welche erst durch Kochen mit HNO_3 in H_3PO_4 übergeführt wird. Vorschläge zur Vermeidung der dadurch entstehenden Fehler hat RIEGER²⁾ gegeben. Es empfiehlt sich gerade bei der Phosphorsäurebestimmung die Zersetzung der organischen Substanzen mit konzentrierter Säure (Kjeldahlsäure oder H_2SO_4 -- HNO_3 -Mischung) vorzunehmen und, wie NEUMANN³⁾ gezeigt hat, erhält man auf diese Weise sehr genaue Resultate. Substanzen, welche Phosphorreaktionen geben, lassen sich nach FISCHER⁴⁾ aus phosphorhaltigen organischen Substanzen nicht abspalten. Bezüglich der Trennung von Phosphorsäureestern von Säurephosphaten sei auch auf die Angaben von HART und ANDREWS⁵⁾ verwiesen.

Schwefel. Die zu biochemischen Zwecken nötigen Methoden zum qualitativen Nachweise und zur quantitativen Bestimmung des Gesamtschwefels haben seit den grundlegenden Arbeiten von HEINTZ⁶⁾ relativ geringe Ausbildung erfahren. Noch unbefriedigender sind die vorliegenden Methoden zur Bestimmung der verschiedenen Formen, in denen Schwefelverbindungen im Organismus vorkommen. Zu den bekannten S-Reaktionen, welche zum qualitativen, auch mikrochemischen Nachweise von Schwefelverbindungen dienen (von denen die PbS -Reaktion, sowie die Nitroprussidnatriumprobe am häufigsten verwendet wurden), kann noch die von BRUNNER⁷⁾ angegebene Reaktion kommen. S- oder sulfidhaltige Proben geben nach längerem Stehen mit starker Alkalilauge und Zufügen von Nitrobenzol und etwas Alkohol eine rötliche Farbe. Zum mikrochemischen Schwefelnachweis empfahl EMICH⁸⁾ die Präparate mit Calciumchloridlösung zu benetzen und sie Bromdämpfen auszusetzen; es entstehen Gipsnadeln bei Gegenwart von Schwefelverbindungen. Bei der gewöhnlichen Veraschungsmethode ist es unmöglich, brauchbare Schwefelbestimmungen zu erhalten, weil große Verluste durch Entweichen von SO_2 stattfinden. Besser ist es, die Veraschung in Gegenwart von Calciumacetat [FRAPS⁹⁾] oder $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ und CaO [KONINGK¹⁰⁾] vorzunehmen; noch genauer werden die Resultate, wenn man Soda und Na_2O_2 zufügt [HOEHNEL-

1) H. BEHRENS, Zeitschr. analyt. Chem., Bd. XXX, p. 125 (1891). — 2) F. RIEGER, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXIV, p. 109 (1901). — 3) A. NEUMANN, Arch. Anat. u. Physiol., 1900, p. 159. Auch GAROLA, Chem. Centr., 1896, Bd. II, p. 597. — 4) AUG. FISCHER, Pflüg. Arch., Bd. XCVII, p. 578 (1903). — 5) E. HART u. W. H. ANDREWS, Amer. chem. journ., Vol. XXX, p. 470 (1903). — 6) W. HEINTZ, Pogg. Ann., Bd. LXXXV, p. 424 (1852). — 7) TH. BRUNNER, Zeitschr. analyt. Chem., Bd. XX, p. 390 (1881). — 8) F. EMICH, *ibid.*, Bd. XXXII, p. 163 (1893); Bot. Centr., Bd. LV, p. 299 (1893). — 9) G. S. FRAPS, Journ. Amer. chem. soc., Vol. XXIV, p. 346 (1902). — 10) L. DE KONINGK u. NIHOUL, Chem. Centr., 1894, Bd. II, p. 343.

GLASER, v. ASBOTH¹⁾ und man kann nach MODRAKOWSKI²⁾ die Oxydation schon vor dem Veraschen beginnen und die Veraschung unter weiterem Zusatz von Na_2O_2 zu Ende führen (Harn). Das Erhitzen ist mittelst Spiritusflamme oder elektrischer Heizung zu bewerkstelligen. Die beste Methode zur Schwefelbestimmung ist nach BARLOW³⁾ die nach BERTHELOT und ANDRÉ⁴⁾ ausgeführte Verbrennung, welche BARLOW einigen Modifikationen unterzogen hat. Alle Methoden laufen darauf hinaus, den Gesamtschwefel ohne Verlust zu SO_4 zu oxydieren und die SO_4 durch Cl_2Ba zu fällen. SILBERBERGER⁵⁾ findet Vorteile, die Fällung mit SrCl_2 in alkoholischer Lösung auszuführen. KLOBUKOW⁶⁾ beschrieb eine maßanalytische Schwefelbestimmungsmethode, bei welcher das Sulfat mit H_2 i. stat. nasc. zu H_2S reduziert und letzterer jodometrisch bestimmt wird.

Zur Bestimmung von Borsäure ist die Arbeit von PARTHEIL und ROSE⁷⁾ zu vergleichen.

Zum Nachweise von Spuren von Chlorwasserstoffsäure kann nachstehendes Verfahren von VILLIERS und FAYOLLE⁸⁾ dienen, bei welchem Gegenwart von Bromiden und Jodiden irrelevant ist. Die zu prüfende Flüssigkeit wird auf das Volumen von 10 ccm gebracht und in einem Kolben mit Schwefelsäure und KMnO_4 oxydiert. Die übergehenden Dämpfe leitet man in eine mit Essigsäure versetzte Anilinlösung ein, in der Cl in größerer Verdünnung eine violette oder blaue Färbung, bei Gegenwart größerer Mengen einen schwarzen Niederschlag von Oxydationsprodukten erzeugt. Ist Br und J nicht zugegen, so kann man noch weniger als 1 mg HCl auf diese Art nachweisen; bei Gegenwart von Br und J ist die Empfindlichkeit der Probe geringer. CNH darf nicht zugegen sein. Beim gewöhnlichen Veraschen findet immer Verlust durch Verflüchtigung von Chloriden statt. Zahlenangaben hierüber hat DAVIES⁹⁾ gemacht. Bei Zusatz von Na_2CO_3 (5 Proz. der Substanz) ist der Verlust selbst bei MgCl_2 vermieden.

Über den Nachweis von Bromwasserstoff in Gegenwart von Jod haben VILLIERS und FAYOLLE¹⁰⁾ gleichfalls Versuche angestellt. Für die Methode der Fluorbestimmung ist die Arbeit von JODLBAUER¹¹⁾ zu vergleichen.

Auf die analytischen Methoden, welche bei der Bodenuntersuchung Anwendung finden, braucht hier wohl nicht näher eingegangen zu werden. Von neueren Arbeiten auf diesem Gebiete seien diejenigen von FÖRSTER¹²⁾ und von CAMERON¹³⁾ als größere allgemeinere Studien genannt.

1) GLASER, Chem.-Ztg., 1894, p. 1448; v. ASBOTH, ibid., Bd. XIX, p. 2040 (1895); A. NEUMANN u. J. MEINERTZ, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XLIII, p. 36 (1904). — 2) G. MODRAKOWSKI, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXVIII, p. 562 (1903). — 3) W. E. BARLOW u. TOLLENS, Journ. f. Landwirtsch., Bd. LI, p. 289 (1903); BARLOW, Journ. Amer. chem. soc., Vol. XXVI, p. 341 (1904). — 4) BERTHELOT u. ANDRÉ, Compt. rend., Tome CV, p. 1217 (1887); Tome CXXXVIII, p. 17 (1899). — 5) SILBERBERGER, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVI, p. 2755 (1903). — 6) KLOBUKOW, ibid., Bd. XVIII, p. 1861 (1885). — 7) A. PARTHEIL u. J. A. ROSE, Ber. chem. Ges., Bd. XXXIV, p. 3611 (1901). — 8) A. VILLIERS u. FAYOLLE, Compt. rend., Tome CXVIII, p. 1152, 1204 (1894). — 9) H. E. DAVIES, Chem. Centr., 1901, Bd. I, p. 916. — 10) VILLIERS u. FAYOLLE, Compt. rend., Tome CXVIII, p. 1265 (1894). — 11) JODLBAUER, Zeitschr. Biolog., Bd. XLI, p. 487 (1901). — 12) O. FÖRSTER, Chem.-Ztg., Bd. XXVIII, p. 36 (1904). — 13) F. K. CAMERON u. F. J. BREAZEALE, Journ. Amer. chem. soc., Vol. XXVI, p. 29 (1904).

Sechshundsechzigstes Kapitel: Chemische Reizwirkungen.

§ 1.

Einleitung.

Die verschiedenartigen Stoffe, welche der Pflanzenorganismus zu resorbieren vermag, entfalten nicht nur die Erfolge von Ersatzmaterialien, d. h. jene Wirkungen, welche man als Nähreffekte schlechthin zu bezeichnen hat. Die Pflanze ist vielmehr in ihrer Wechselbeziehung zu den chemischen Einflüssen der Außenwelt ebenso ein reizbarer Organismus wie bezüglich anders gearteter äußerer Einwirkungen, und chemische Reizerfolge spielen in dem Wechselspiel zwischen den Stoffen der Außenwelt und dem pflanzlichen Organismus eine außerordentlich bedeutsame Rolle. Zum Teil sind die chemischen Reizwirkungen lange übersehen worden und man hat sie am frühesten bei der Darreichung von Substanzen erkannt, welche im Leben der Pflanze unter natürlichen Verhältnissen nicht zur Resorption gelangen. Doch sind die ganzen chemischen Beziehungen der Pflanze zur Außenwelt, ihre ganze Ernährung, ein außerordentlich kompliziertes System von chemischen Reizen und Reizerfolgen.

In zahlreichen Fällen ist die Aufnahme der wirksamen Substanz die Ursache des langsamen oder raschen Todes der Pflanze, und man spricht herkömmlich von Gift und Vergiftung. Die letzteren Wirkungen waren es, welche zuerst das Augenmerk der experimentell tätigen Forscher erregten, und die Pflanzentoxikologie ist relativ früh in wissenschaftliche Bearbeitung gekommen. So studierte 1824 SCHREIBER¹⁾ bereits eingehend die deletäre Wirkung der Blausäure auf Pflanzen, MARCET²⁾ prüfte viele Metallgifte und Alkaloide hinsichtlich ihrer Toxizität auf Gewächse, MAC CULLOCH³⁾ beobachtete die Abhaltung des Schimmels durch ätherische Öle, und viele Versuche verdanken wir GOEPPERT⁴⁾, LEUCHS⁵⁾, SCHÜBLER und ZELLER⁶⁾; über giftige Gase arbeiteten TURNER und CHRISTISON⁷⁾, sowie MACAIRE⁸⁾; RUNGE⁹⁾ studierte das Verhalten der Mimosa gegen Gase und chemische Einwirkungen; auch BRACONNOT¹⁰⁾ und CHATIN¹¹⁾ waren auf diesem Gebiete tätig. In diesen Arbeiten spielten die Fragen, ob die auf Tiere bereits in kleinen Gaben wirksamen Stoffe auf Pflanzen ebenso toxisch seien, ob die für Tiere giftigen Stoffe überhaupt mit den auf Pflanzen toxischen Substanzen zusammenfallen, ob die von Pflanzen erzeugten Alkaloide für sie selbst toxisch seien, die Hauptrolle. Die von BRACONNOT gemachte Beobachtung, daß die Gifte in kleinen Mengen noch

1) SCHREIBER, Dissert. de acidi hydrocyanici vi perniciosa in plantas, Jena 1825. — 2) F. MARCET, Ann. chim. phys. (2), Tome XXIX, p. 200 (1825); Schweigg. Journ., Bd. XLV, p. 340 u. 385 (1825). — 3) MAC CULLOCH, Schweigg. Journ., Bd. XL, p. 382 (1824). — 4) H. R. GOEPPERT, Pogg. Ann., Bd. XIV, p. 243, 252 (1828); Bd. XV, p. 487 (1829). — 5) E. F. LEUCHS, ibid., Bd. XIV, p. 499 (1828); Bd. XV, p. 153 (1829); Bd. XX, p. 488 (1830). — 6) G. SCHÜBLER u. ZELLER, Schweigg. Journ., Bd. L, p. 54 (1827). — 7) E. TURNER u. R. CHRISTISON, Pogg. Ann., Bd. XIV, p. 259 (1828). — 8) MACAIRE, Schweigg. Journ., Bd. LXV, p. 437 (1832); Pogg. Ann., Bd. XIV, p. 506, 514 (1828); Ann. chim. phys. (2), Tome XXXIX, p. 85 (1828). — 9) F. RUNGE, Pogg. Ann., Bd. XXV, p. 334 (1832). — 10) H. BRACONNOT, Ann. chim. phys. (3), Tome XIII, p. 115 (1845); Tome XIV, p. 114 (1845); Tome XVIII, p. 157 (1846). — 11) A. CHATIN, ibid. (3), Tome XXIII, p. 105 (1848).

nicht schädlich wirken, sondern einen stimulierenden Effekt ausüben, hätte sehr wichtig werden können. wurde aber von keinem anderen Forscher weiter verfolgt.

Bis in die neuere Zeit standen sich die Begriffe „Gift“ und „Nährstoff“ gegenüber, ohne eine andere Vermittlung als die stufenweise verschiedene Intensität in der Wirkung der Giftstoffe. Folgenreich für die Begründung allgemeinerer und besserer Auffassung war die von einer Arbeit von H. SCHULTZ¹⁾ über Hefegifte (1888) ausgehende Feststellung, daß ganz universell auch die heftigsten Giftstoffe in genügender Verdünnung Steigerung verschiedener Lebensfunktionen: Alkoholgärung, Vermehrung, Wachstum hervorbringen, also Wirkungen entfalten, welche nach dem älteren Sprachgebrauche bereits als Reizwirkungen aufzufassen waren. Offenbar handelt es sich um Gegenreaktionen des Organismus, welche durch die Resorption des wirksamen Stoffes als selbstregulatorische Maßregel veranlaßt werden. Bei genügend starker Verdünnung der einwirkenden Substanz können die Einflüsse derselben unschädlich gemacht werden, nicht aber bei Erreichung einer gewissen Konzentration, die wir mit VANDEVELDE²⁾ als kritischen Punkt der toxischen Lösung bezeichnen können. Die Plasmolyse bietet in den meisten Fällen ein geeignetes Mittel, um leicht und rasch diese kritische Konzentration bei pflanzlichen Zellen bestimmen zu können³⁾. Ist schon durch die Erkenntnis, daß heftige Gifte in sehr kleinen Konzentrationen als wachstumsfördernde Momente wirken können, der Kontrast zwischen Gift und Nährstoff etwas abgeschwächt worden, so war die Alteration des Begriffes „Gift“ noch größer durch die weittragenden Entdeckungen, daß bei Bakterien sonst allgemein als Nährstoffe bekannte Substanzen heftig toxisch wirken können. WINOGRADSKY konstatierte, daß die Nitrifikationsmikroben schon durch Zucker in so kleinen Konzentrationen geschädigt werden, wie wir sie nur bei starken Antiseptics sonst schädigend finden (vgl. p. 123); auch für das Ammoniak wurde in anderen Fällen eine starke toxische Wirkung sichergestellt. Andererseits gedeihen Schwefelbakterien unter SH_2 -Einwirkung, wie sie andere Organismen nicht vertragen würden. Es kann uns aber auch das Beispiel der Tötung von Anaëroben durch den normalen Sauerstoffgehalt der Luft zeigen, daß es nicht allein auf spezifische Wirkungen bestimmter Substanzen, sondern auch auf Wirkungen bestimmter Konzentrationen ankommt, wenn wir toxische Erscheinungen wahrnehmen, und sehr wohl kann eine Substanz in bestimmten Konzentrationen als Nährstoff wirken, während sie in anderen heftige toxische Wirkungen entfaltet.

Es wird demnach passender von „Giftwirkungen“ als von Giften schlechthin zu sprechen sein, nachdem dieselbe Substanz unter verschiedener Anwendungsweise sowohl toxische als nährende Wirkungen besitzen kann. Selbst bei Stoffen, welche sehr allgemein toxische Wirkungen auszuüben pflegen, muß man in der Bezeichnung als generelle Gifte vorsichtig sein, da die Substanz nicht von jeder Zelle aufgenommen werden muß, und kein Stoff, sobald er die Plasmahaut nicht passieren kann, eine Wirkung auszuüben instande ist. Auch physikalische Faktoren können die Giftwirkung namhaft beeinflussen, sie verstärken oder

1) H. SCHULTZ, Pflüg. Arch., Bd. XLII, Heft 11 (1888). — 2) A. J. VANDEVELDE, *Bullet. Assoc. Belg. Chim.*, Tome XVII, p. 253 (1903). — 3) Vgl. hierzu auch die Versuche von E. VERSCHAFFELT: *Bepaling der werking van vergiften op planten*, Akad. Amsterdam 1904, p. 855.

paralysieren. So pflegt nach den Erfahrungen von KORENTSCHEWSKY¹⁾ Temperaturerhöhung die Giftwirkungen auf das Protoplasma von Protozoen zu beschleunigen. Ja, vielleicht sind Fälle aufzufinden, in welchen Kälte die Wirkung von bestimmten Giftstoffen sehr stark hemmt, möglicherweise praktisch aufhebt. Daß Sauerstoffentziehung und Chloroformnarkose viel schwächere Wirkungen bei Temperaturen nahe an Null entfalten, ist übrigens bereits bekannt [CHUDJAKOW²⁾, CZAPEK³⁾]. Ferner hat der Wassergehalt der Zellen außerordentlich großen Einfluß auf die Intensität der Giftwirkungen, wie besonders KURZWELLY⁴⁾ in neuerer Zeit gezeigt hat. In exsikkatortrockenem Zustande lassen sich Samen, Pilzkonidien, Bakterien mit verschiedenen Giften, die sonst rasch töten, lange Zeit ohne Schaden behandeln. Dabei wird die Wirksamkeit dampfförmiger Agentien aber weniger herabgesetzt als die Wirkung flüssiger Giftstoffe. Daher schädigt auch absoluter Alkohol in sehr geringem Maße, weil er den Wassergehalt der Zellen außerordentlich herabsetzt. Hefezellen kann man sogar in absolutem Alkohol stundenlang kochen; in Wasser übertragen, nehmen sie völlig normale Form wieder an. Trockene Aspergilluskonidien kann man ohne Schaden ein Jahr in flüssigem Chloroform aufbewahren. Ja, Phycomycessporen halten ihre Keimfähigkeit in absolutem Alkohol länger als in lufttrockener Aufbewahrung. Dem Gesagten ist auch zu entnehmen, daß sich der von O. LOEW⁵⁾ aufgestellte Begriff „verschieden resistentes Protoplasma“ in vielen Fällen näher analysieren läßt, und daß viele Faktoren am Zustandekommen der Giftresistenz beteiligt sein müssen.

Der Chemiker kann natürlich von seinem Standpunkt aus die Giftwirkungen nach chemischen Prinzipien klassifizieren, und wir können so mit O. LOEW⁶⁾ von katalytisch wirkenden, durch Salzbildung wirkenden, durch Substitution wirkenden Giften sprechen. Damit ist aber selbstverständlich nur der durch den direkten chemischen Eingriff bedingte Vorgangskomplex näher charakterisiert, welcher wohl gegebenenfalls an sich den Tod herbeiführen kann, aber nicht direkt töten muß; der Tod der Zelle kann ebensogut durch sekundäre Wirkungen erst eintreten. Da wir es fast immer mit einem komplizierten Spiele von Wechselwirkungen zu tun haben, wenn sich toxische Einflüsse in der Zelle entfalten, so erscheint es berechtigt, auch die Giftwirkungen in ihrer Gesamtheit als chemische Reizaktionen zu betrachten, bei denen der Effekt nicht nur von dem Stoff und seiner Quantität, sondern ebenso sehr von der affizierten Zelle abhängt.

Die Toxikologie ist für das Gesamtgebiet der Biochemie äußerst fruchtbar und lehrreich, da sich im normalen Leben der Zelle zahllose Vorgänge abspielen, welche als chemische Reizprozesse viele Ähnlichkeiten mit den im Experiment künstlich erzielten Erscheinungen haben. Auch im normalen Leben der Zelle dürfte es oft nötig sein, durch passende Einrichtungen, selbstregulatorische Vorgänge, Giftwirkungen auszuschalten, und wenn toxische Phenole, Terpene in impermeable Vakuolenhäute eingeschlossen werden, damit sie das Protoplasma nicht schädigen, so setzt dies sehr komplizierte Tätigkeiten voraus. Unter

1) W. KORENTSCHEWSKY, Arch. exper. Pathol., Bd. XLIX, p. 7 (1903). — 2) CHUDJAKOW, Landw. Jahrb., Bd. XXIII, p. 333 (1894). — 3) F. CZAPEK, Jahrb. wiss. Bot., Bd. XXVII, p. 277 (1895). — 4) W. KURZWELLY, ibid., Bd. XXXVIII, p. 291 (1902). — 5) O. LOEW, Pflüg. Arch., Bd. XXXV, p. 509 (1885). — 6) O. LOEW, Natürl. System der Giftwirkungen (1887); Pflüg. Arch., Bd. XL, p. 438 (1887).

Umständen werden aber kleine Mengen toxisch wirkender Stoffe auch im normalen Leben als Stimulantia verwendet werden, welche gewisse Funktionen quantitativ beeinflussen können. Es erscheint bei Beachtung dieser Verhältnisse daher kaum empfehlenswert, mit REINITZER¹⁾ die toxisch wirkenden Stoffwechselprodukte als „Ermüdungsstoffe“ zu bezeichnen, und ihnen nur die eine Rolle zuzuschreiben, die Lebenstätigkeit des Plasmas der sie erzeugenden Zellen zu hemmen und zu lähmen. Im Gegensatz zu dieser Auffassung muß die Zelle als ein bis zum äußersten selbstregulatorisch wirksamer Organismus gelten.

Näher auf das Thema der Giftwirkungen einzugehen, ist hier nicht beabsichtigt, zumal PFEFFER²⁾ vor kurzer Zeit eine treffliche Darstellung der prinzipiellen Momente der Gifthehre gegeben hat.

In viel weniger engem Konnex mit den bisher ausgebildeten Methoden und Problemen der Biochemie stehen die übrigen chemischen Reizwirkungen, welche in neuerer Zeit aufgedeckt worden sind, die chemischen Richtungsreize und formativen Reize. Teilweise, wie bei den Gallenbildungen, welche auf katalytisch wirkende Stoffe zu beziehen sind, welche mit dem Ablegen des Gallinsekteneies in die pflanzlichen Gewebe eingeführt werden, kennen wir nicht einmal die den Reizerfolg auslösende Substanz. Eingehendere Darlegungen über die Prinzipien der Forschung auf dem Gebiete der chemischen Reizphysiologie zu geben, würde vom Zweck des Buches, die Anwendung chemischer Methoden zur Aufhellung physiologischer Probleme vorzuführen, viel zu weit ablenken und ist umso weniger nötig, als kürzlich durch PFEFFER³⁾ die leitenden Gedanken dieser Forschungsgebiete in so umfassender Art dargestellt worden sind, daß diese Ausführungen auf lange Zeit hinaus eine feste Basis abzugeben bestimmt sind. In der vorliegenden Übersicht empfiehlt es sich, bei dem derzeitigen Stande der Wissenschaft höchstens eine Scheidung in qualitative Reizerfolge, d. h. solche, welche in dem Auftreten neuer Qualitäten, Funktionen, Gestaltformationen gipfeln, und in quantitative Erfolge, d. h. Steigerungen und Lähmungen fortlaufender Funktionen, vorzunehmen. Diese Trennung ist rein äußerlich und bezweckt keine Sonderung tiefgreifend differenter physiologischer Vorgänge. Sie gestattet es aber, den Einfluß chemischer Faktoren auf die Tätigkeiten der lebenden Pflanze übersichtlich vorzuführen. Wir wenden uns zu der quantitativen Beeinflussung wichtiger Tätigkeiten und Funktionen durch chemische Einflüsse.

§ 2.

Chemische Reizerfolge bei der Alkoholgärung.

Untersuchungen über die Wirkungen verschiedener Substanzen, besonders verschiedener Antiseptika und Gifte auf die Alkoholhefen, liegen schon aus älterer Zeit vor, und bereits SCHWANN versuchte die Wirkung von Strychninsalzen auf gärende Hefe. Doch wurde bis auf die neuere Zeit, z. B. in der 1879 erschienenen umfassenden Arbeit von WERNEKE⁴⁾ nur die letale Dosis der Antiseptika festgestellt, andererseits die Wirkung auf Alkoholgärung, Vermehrungsenergie der Hefe-

1) F. REINITZER, Ber. bot. Ges., Bd. XI, p. 531 (1893). — 2) W. PFEFFER, Pflanzenphysiologie, 2. Aufl., Bd. II, p. 332 (1901), und die daselbst zitierten Handbücher der Toxikologie. — 3) PFEFFER, l. c., p. 127. — 4) W. WERNEKE, Just bot. Jahresber., 1879, Bd. I, p. 537; Dissert. v. Dorpat.

zellen ungenügend gesondert. Nachdem HEINZELMANN¹⁾ eine stimulierende Wirkung kleiner Salizylsäurequantitäten auf die Gärkraft der Hefe, MARCACCI²⁾ analoge Wirkungen durch sehr kleine Alkaloidgaben festgestellt hatte, konnte 1888 H. SCHULTZ³⁾ feststellen, daß es eine sehr allgemeine Wirkung toxischer Substanzen ist, in sehr kleinen Dosen die Gärtätigkeit zu erhöhen. SCHULTZ ließ die mit den Zusätzen versehenen Proben bei 21° in geschlossenen Gefäßen keimen und maß den Druck der entwickelten CO₂. So erzeugte HgCl₂ in einer Konzentration von 1:500 000 deutliche Erhöhung der Gärtätigkeit, welche nach 3 Stunden etwa auf die normale Höhe zurückkehrte. Jod übte die steigernde Wirkung in Konzentrationen 1:600 000 aus, ebenso JK 1:100 000, Brom 1:300 000, arsenige Säure 1:40 000. Chromsäure 1:3000 bis 20 000, Natriumsalicylat 1:4000, Ameisensäure 1:10 000. Eine Wirkung des Salzgehaltes des Wassers wurde mehrfach beobachtet [HAYDUCK, SAARE⁴⁾], so daß nicht nur Giften eine stimulierende Wirkung auf die Gärung zuzuschreiben ist. Die Versuche von SCHULTZ waren noch mehrdeutig in bezug auf die Natur des Reizerfolges und entschieden nicht näher über den Anteil der Vermehrungsenergie und der Gärtätigkeit. Die Gärtätigkeit steigern ohne Zunahme der Zellvermehrung kann aber in erster Linie eine vermehrte Zymaseproduktion. Daß die chemischen Reizmittel die Zymaseproduktion steigern, wird durch die Erfahrungen von EFFRONT⁵⁾ über die Wirkung der Fluoride auf Alkoholhefen wahrscheinlich gemacht. Denn es schwächen verdünnte Fluoridlösungen mit steigender Konzentration immer mehr die Vermehrungsintensität der Hefe. Ein Gehalt von 0,3 g NaFl in 100 cem Würze hebt die Sprossung der Hefe ganz auf, ohne noch die Alkoholproduktion zu hemmen. Auch ist es beachtenswert, daß sehr viele der als Stimulantia erkannten Stoffe die katalytische Wirkung kolloidaler Platinlösungen hemmen, und wahrscheinlich in erster Linie als Enzymgifte oder Enzymparalysatoren wirken, und man hätte anzunehmen, daß die Hefezelle auf die Paralisierung ihrer Zymase mit einer Mehrproduktion von Enzym im selbstregulatorischen Wege antwortet. Analoge Erscheinungen bietet ja auch die von KATZ⁶⁾ festgestellte Mehrproduktion von Diastase bei *Aspergillus*, welche eintritt, sobald man durch Tanninzusatz einen Teil des Enzyms dauernd in feste Bindung bringt. BIERNACKI⁷⁾ bestätigte die stimulierende Wirkung kleiner Gaben von Hefegiften vollständig, und fand, daß die organischen Stoffe hierbei besonders prägnante Resultate geben.

Die kritischen Werte für die einzelnen auf Hefe wirksamen Reiz- und Giftstoffe wurden in neuerer Zeit in einer Anzahl experimenteller und zusammenfassender Arbeiten ermittelt, von denen hier nur die Arbeiten von WEHMER⁸⁾, WILL⁹⁾ und BOKORNY¹⁰⁾ angeführt seien; bei WEHMER finden sich auch Hemmung der Gärwirkung und Hemmung

1) G. HEINZELMANN, Zeitschr. Spiritusindustrie 1882, p. 458. — 2) A. MARCACCI, Chem. Centr., 1887, p. 248. — 3) H. SCHULTZ, Pflüg. Arch., Bd. XLII, p. 517 (1888). — 4) SAARE, Wocheuschr. für Brauerei, 1885, p. 367. — 5) J. EFFRONT, Bull. soc. chim. (3), Tome V, p. 705 (1891); *ibid.*, p. 476; Compt. rend., Tome CXVII, p. 559. Vgl. auch ARTHUR u. A. HUBER, *ibid.*, Tome CXV, p. 839. EFFRONT, Mon. scient. (4), Tome XIX, p. 19 (1905). — 6) J. KATZ, Jahrb. wiss. Bot., Bd. XXXI, p. 613 (1898). — 7) E. BIERNACKI, Pflüg. Arch., Bd. XLIX, p. 112 (1891). — 8) C. WEHMER, Zeitschr. Spiritusindustr., Bd. XXIV, No. 14 (1902). — 9) H. WILL, Zeitschr. ges. Brauwesen, Bd. XVI, p. 150, 411 (1893). — 10) Th. BOKORNY, Allg. Brauer- u. Hopfen-Ztg., Bd. XXXVI, p. 1573 (1896).

der Sprossungsenergie sorgfältig auseinander gehalten; der Hemmungswert hängt natürlich auch von dem Verhältnis der ausgesäten Zellenzahl vom Volumen des Nährsubstrates ab, weswegen mit Kulturen von gleicher Zellenzahl gearbeitet werden muß, wenn man streng vergleichbare Resultate erhalten will.

REGNARD¹⁾ hat die Wirkung der einwertigen Alkohole auf die Hefegärung verglichen und das Gesetz von RABUTEAU von der Zunahme der Toxizität der Alkohole mit dem Molekulargewicht bestätigt gefunden. Der kritische Wert wurde unter den angewendeten Bedingungen gefunden für Methylalkohol bei 20 Proz., Äthylalkohol bei 15 Proz., Propylalkohol 10 Proz., Butylalkohol 2,5 Proz., Amylalkohol 1 Proz., Capronylalkohol 0,2 Proz., Caprinylalkohol 0,1 Proz. Von anorganischen Substanzen wurde unter anderem auch die Wirkung des Kupfersulfats von einigen Forschern genauer untersucht, zuletzt von KRÜGER²⁾. Schon BIERNACKI konstatierte, daß CuSO_4 von Verdünnungen zu 1:600 000 an stimulierend wirkt, bis zu Konzentrationen von 1:4000. Höhere Konzentrationen verzögern und hemmen die Gärtätigkeit, wie auch PICH und ROMMIER³⁾ fanden. Die Wirkung freier Säuren, also des Wasserstoffsions, ist ziemlich intensiv. KUHN⁴⁾ sah schon durch 0,02-proz. Salzsäure die Alkoholgärung völlig unterdrückt. Verschiedene organische Säuren wurden von LAFAR⁵⁾ und von MEISSNER⁶⁾ geprüft. Der erstgenannte Forscher fand von 15 Heferassen in 0,8-proz. Essigsäure alle wirksam, in 0,9-proz. Essigsäure alle bis auf eine, in 1,0-proz. Säure aber nur drei noch gärtätig. Sehr wertvolle Belege dafür, daß die Säuren parallel ihrem Dissoziationsgrad die alkoholische Gärung beeinflussen, hat BIAL⁷⁾ geliefert. Dieser Forscher konnte auch nachweisen, daß Zusatz eines Neutralsalzes mit demselben Säureanion (z. B. NaCl bei HCl -Darreichung) tatsächlich die physiologische Wirkung der Säure ebenso herabsetzt, wie nach der Dissoziationshypothese die Konzentration an freien H -Ionen herabgedrückt werden muß.

ROSENSTIEHL⁸⁾ lieferte Angaben über die Wirkung von Tannin und Teerfarbstoffen auf die Aktivität von Hefe.

Auf die intramolekulare Atmung höherer Pflanzen beziehen sich die Versuche von MORKOWIN⁹⁾, welche gezeigt haben, daß durch Chinin, Morphin oder Äther deutliche Reizwirkungen auf die CO_2 -Produktion bei O_2 -Ausschluß als Steigerung der abgegebenen CO_2 -Menge hervortreten.

Die übrigen Gärungen haben hinsichtlich ihrer Beeinflussung durch Wirkungen chemischer Art weit weniger Beachtung gefunden. RICHET¹⁰⁾ fand für die Milchsäuregärung, daß sie durch den Zusatz von 1 mg HgCl_2 oder CuSO_4 pro Liter Nährlösung verlangsamt wird. Aber auch die giftigsten Salze erzeugen in sehr kleinen Konzentrationen Beschleunigung der Gärung. Die stimulierend wirkenden Werte lagen bei CuSO_4 und HgCl_2 bei 0,5 mg, AuCl_3 und PtCl_4 5,0 mg, FeCl_3 500 mg, MgCl_2 20,00 g pro Liter. Die stimulierende und verzögernde Wirkung bilden

1) REGNARD, Compt. rend. soc. biol., Tome XLI, p. 171. — 2) F. KRÜGER, Centr. Bakt. (H), Bd. I, p. 10 (1895). — 3) PICH u. ROMMIER, Compt. rend., Tome CII, p. 536 (1890); ROMMIER, ibid., Tome CX, p. 536. — 4) F. KUHN, Zeitschr. klin. Med., Bd. XXI, Heft 5–6 (1892). — 5) LAFAR, Landw. Jahrb., 1895, p. 445. — 6) R. MEISSNER, Kochs Jahresber. Gärungsorg., 1897, p. 102. — 7) M. BIAL, Zeitschr. physikal. Chem., Bd. XL, p. 513 (1903). — 8) A. ROSENSTIEHL, Compt. rend., 12. Januar 1902. — 9) N. MORKOWIN, Ber. bot. Ges., Bd. XXI, p. 72 (1903). — 10) CH. RICHET, Compt. rend., Tome CXIV, p. 1494 (1892).

eine Indifferenzzone bei 2,5 mg CuSO_4 oder HgCl_2 pro Liter. Kadmium war viel giftiger als Zink (1:100), ebenso Kobalt und Nickel 100mal so wirksam wie Fe und Mn.

§ 3.

Chemische Reizerfolge auf die Sauerstoffatmung.

Auch auf die Sauerstoffatmung höherer Pflanzen sind zahlreiche stimulierende und retardierende chemische Reizeffekte bekannt geworden. Allerdings sind wir derzeit für keinen einzigen Fall im klaren, wo der Angriffspunkt des Reizes zu suchen ist. Bei dem heutigen Stande der Forschung darf man aber schon die Frage stellen, ob es sich um eine Wirkung auf enzymatische Sauerstoffüberträger (Oxydasen) oder um eine quantitative Änderung in der Produktion von Enzym, oxydabler Substanz oder um Wirkungen sekundärer Art handelt, und es wäre wohl möglich, im speziellen Falle Entscheidungen hierin zu treffen. Wie in manchen anderen Gebieten der Stoffwechselphysiologie, so ist auch hier die Toxikologie ein wertvolles Mittel, um die einzelnen Stadien des Prozesses gesondert experimentell beeinflussen zu können, und auf diesem Wege eine bessere Analyse des Vorganges zu gewinnen.

Daß Eisen- und Mangansalze auf die Atmung von *Aspergillus niger* einen stimulierenden Einfluß ausüben, hat KOSINSKI¹⁾ gezeigt. 0,0012 bis 0,0616 Proz. FeCl_3 , ZnSO_4 in der gleichen Menge, ebenso 0,05 Proz. Manganchlorid steigern die Atmung um 33 Proz. Weniger intensiv wirken Alkaloide: 0,2 Proz. Cocain und 0,02 Proz. Strychninnitrat.

Einer der erstbekannt gewordenen Fälle chemischer Reizerfolge auf Sauerstoffatmung war die Beobachtung von A. MAYER²⁾, daß schon 0,25 Proz. Blausäure die Atmung höherer Pflanzen völlig hemmt; nach Entfernung des Giftes stellt sich die Atmungstätigkeit in gewissem Maße wieder her. Hier liegt es nahe, eine Wirkung auf die bei der Atmung tätigen Oxydasen zu vermuten. Weitere Untersuchungen werden bei dieser Frage einzusetzen haben.

Für Chloroform hatte DETMER³⁾ nur eine retardierende Wirkung auf die Sauerstoffatmung gefunden. Doch unterliegt es nach den Arbeiten von ELFVING⁴⁾ und LAURÉN⁵⁾ keinem Zweifel, daß Steigerung der Atmungstätigkeit durch Ätherisierung und Chloroformnarkose weit verbreitet zu beobachten ist. Bei Erhöhung der Ätherdosis tritt allerdings eine Verminderung der Atmungsintensität ein, was wahrscheinlich die Ursache davon war, daß BONNIER und MANGIN⁶⁾ keine Änderung der Sauerstoffatmung in Narkose beobachtet hatten. JOHANNSEN⁷⁾ fand in allen Fällen, wo nicht schädliche Dosen zur Verabreichung gekommen waren, als Nachwirkung der Ätherisierung von Keimpflanzen eine starke Vermehrung der Kohlensäureproduktion.

JODÉN⁸⁾ konstatierte ferner, daß Laubblätter nach vorsichtiger Verabreichung von Quecksilberdampf eine gesteigerte Sauerstoffatmung auf-

1) J. KOSINSKY, Jahrb. wiss. Bot., Bd. XXXVII, p. 159 (1902). — 2) A. MAYER, Landw. Versuchstat., 1879, p. 335. — 3) W. DETMER, Landw. Jahrb., Bd. XI, p. 213 (1882). — 4) ELFVING, Oefv. af Finsk. Vet. Soc. Forhandl., Bd. XXVIII (1886). — 5) W. LAURÉN, Dissert. Helsingfors, 1891; Just bot. Jahresber., 1892, Bd. I, p. 92. — 6) BONNIER u. MANGIN, Ann. sc. nat. (7), Tome III, p. 16 (1886). — 7) W. JOHANNSEN, Just bot. Jahresber., 1897, Bd. I, p. 143. — 8) V. JODÉN, Journ. pharm. chim. (5), Tome XV, p. 309 (1887).

wiesen. JACOBI¹⁾ konnte die Kohlensäureproduktion von Elodea durch verschiedene chemische Reizmittel steigern. Wirksame waren 0,01 Proz. Chininsalz, Antipyrin, Schilddrüse, Jod. Erbsenkeimlinge zeigten außerdem eine Stimulierung der Atmung durch 0,67 Proz. Oxalsäure und 0,3 Proz. Kupfersulfat. In allen diesen Fällen wurde nur die CO₂-Produktion kontrolliert, und es bleibt einstweilen noch unbekannt, ob auch der Sauerstoffkonsum eine entsprechende Steigerung aufweist. Eine geringe Stimulierung der Sauerstoffatmung scheint nach den Versuchen von MORKOWIN²⁾ auch durch viele Pflanzenalkaloide möglich zu sein.

Schon in älteren Beobachtungen von KELLNER³⁾, welche allerdings ohne Rücksicht auf die Atmung der an den Samen angesiedelten Bakterien angestellt waren, ergab es sich, daß bei keimenden Erbsen, die mit Salpeterlösung befeuchtet waren, die CO₂-Produktion kräftiger war, als bei Keimung in reinem Wasser. Nach JACOBI übt nun in der Tat 0,5 Proz. KNO₃ einen stimulierenden Effekt auf die Atmung von Pisum aus. Auch Chlornatrium wirkt analog, weniger Kaliumchlorid. Vielleicht summieren sich beim Kalisalpeter die Förderung des Stoffwechsels durch N-Versorgung und die direkte Wirkung auf die Atmung; beim NaCl kommt wohl nur die letztere Wirkung in Betracht.

§ 4.

Chemische Reizerfolge auf die Kohlensäureassimilation.

Bisher ist es wohl durch verschiedene Agentien möglich gewesen, die Kohlensäureassimilation herabzusetzen und zu hemmen, jedoch erst in seltenen Fällen gelungen, diese Tätigkeit durch chemische Reize vorübergehend zu steigern. Wahrscheinlich werden aber auch noch solche Reizeffekte öfter gefunden werden.

Eine Herabsetzung der Kohlensäureassimilation im Chlorophyllapparat ist in außerordentlich differenter Weise möglich, und mitunter kommen Effekte durch chemische Reizwirkung in ganz indirekter Weise zustande, ohne oder neben direkter Beeinflussung des assimilatorischen Apparates im Chlorophyllkorn. So findet wohl Herabdrückung der Assimilationstätigkeit, wie JACOBIS Versuche gezeigt haben, durch Einwirkung von Neutralsalzen (0,5 Proz. KNO₃, NaCl, KCl) statt (Elodea); doch ist die Herabsetzung der Kohlensäureassimilation durch Salzdarreichung bei Landpflanzen, wie sie SCHIMPER, STANGE, LESAGE⁴⁾ konstatiert haben, keine einfache Erscheinung; hier wirkt der Verschuß der Spaltöffnungen nach STAHL⁵⁾ Untersuchungen sehr erheblich mit. TREBOUX⁶⁾, welcher die Herabsetzung der Kohlensäureassimilation durch Neutralsalzlösungen bei Elodea gleichfalls konstatierte, führt auch diesen direkten Einfluß auf osmotische Wirkungen zurück.

JACOBI fand, daß ferner salzsaures Chinin, Antipyrin, Jod, Schilddrüse die Kohlensäureassimilation hemmen, ja selbst sistieren können. Nach EWART⁷⁾ hemmt CuSO₄-Darreichung, DETMER⁸⁾ fand eine energische

1) B. JACOBI, Flora 1899, p. 289. — 2) N. MORKOWIN, Rev. gén. bot., 1901, Tome VIII, Heft 3. — 3) O. KELLNER, Landw. Versuchstat., Bd. XVII, p. 423 (1874). — 4) A. F. W. SCHIMPER, Indomalayische Strandflora (1891), p. 26; STANGE, Bot. Ztg., 1892, p. 394; LESAGE, Compt. rend., Tome CXII, p. 672 (1891). — 5) E. STAHL, Bot. Ztg., 1894, p. 135. — 6) O. TREBOUX, Flora, Bd. XCII, p. 49 (1903). — 7) EWART, Journ. Linn. Soc., Vol. XXXI, p. 364 (1896). — 8) W. DETMER, Landw. Jahrb., Bd. XI, p. 228.

Hemmung der Chlorophylltätigkeit durch verdünnte Alkalilauge. Wie CLAUDE BERNARD¹⁾ zeigte, wird auch in der Chloroformnarkose die Kohlensäureassimilation gehemmt, was BONNIER und MANGIN²⁾, später EWART und TRÉBOUX, bestätigten. SCHWARZ³⁾, welcher andere Befunde erhielt, dürfte wohl durch irgend einen Umstand getäuscht worden sein. Zu den hemmenden Einflüssen gehört schließlich auch zu hohe Kohlensäurekonzentration sowie die Sauerstoffentziehung.

TRÉBOUX versuchte für verschiedene Metallgifte vergebens eine Stimulierung der Kohlensäureassimilation durch sehr geringe Konzentrationen der dargereichten Substanzen zu erzielen. Hingegen übten sehr verdünnte Säuren einen deutlich beschleunigenden Einfluß auf die Assimilation von Elodea aus, welcher bei den stärkeren Säuren etwa bei $\frac{1}{10\,000}$ Normallösung erreicht ist.

Im ganzen ist das Material, welches über chemische Reizwirkungen auf die Kohlensäureassimilation vorliegt, noch viel zu dürftig und wenig systematisch behandelt. Von einer sorgfältigen Bearbeitung dieses Gebietes dürften auch unsere Kenntnisse über den Assimilationsprozeß selbst noch erhebliche Bereicherungen erfahren.

§ 5.

Chemische Reizerfolge auf Protoplasmaströmung.

Eine größere Anzahl genauer Beobachtungen aus neuerer Zeit berechtigt uns zum Schlusse, daß die Protoplasmaströmung in Pflanzenzellen durch verschiedene chemische Reize in ihrer Intensität geändert werden kann, und daß es sowohl Beschleunigungen wie Lähmungen der Plasmaströmung durch chemische Reize gibt. An dem am häufigsten geprüften Objekte, den Blättern von Elodea, konnte schon A. MAYER⁴⁾ feststellen, daß 0,2-proz. Blausäure die Plasmaströmung in den Blattzellen sistiert und daß die Strömung nach Auswaschen der Präparate in Wasser wiederkehrt. Viel untersucht ist in der Folge namentlich der Einfluß von Narkose (Chloroform, Äther) auf die Protoplasmaströmung, und es läßt sich hier sehr leicht sicherstellen, daß bei hinreichend starker Narkose Stillstand eintritt. Doch geht, wie DEMOOR⁵⁾ für Tradescantia fand, eine vorübergehende Steigerung des Strömungsphänomens voraus. Auch wird die Verstärkung der Plasmaströmung durch schwache Chloroformwirkung durch die von J. KELLER⁶⁾, HAUPTFLEISCH⁷⁾ und JOSING⁸⁾ gemachte Erfahrung bestätigt, daß Narkose zum Hervorrufen wahrnehmbarer Plasmaströmung ohne Wundreiz benutzt werden kann. Schwach narkotisierte Zellen sind viel empfindlicher gegen mannigfache Beeinflussungen der Plasmaströmung: so hat nach JOSING Verdunklung an normalen Objekten keinen Einfluß auf die Strömung, während die Lichtentziehung an narkotisierten Zellen die Plasmaströmung hemmt. Auch gegen Sauerstoffentziehung und gegen Kohlensäurewirkung sind narkotisierte Zellen empfindlicher, und sie

1) CLAUDE BERNARD, *Leçons sur les phénomènes de la vie* (1878), p. 278. — 2) BONNIER u. MANGIN, *Ann. sc. nat.* (7), Tome III (1886). W. KEGEL, *Dissert.*, Göttingen 1905, stellte eine stimulierende Wirkung geringer Chloroform- und Ätherdosen auf die CO₂-Assimilation bei Elodea fest. — 3) FR. SCHWARZ, *Untersuch. bot. Instit. Tübingen*, Bd. I, p. 102 (1881). — 4) A. MAYER, *Landw. Versuchstat.*, Bd. XXIII, p. 335 (1879). — 5) J. DEMOOR, *Archiv. de Biolog.*, Tome XIII (1894). — 6) J. A. KELLER, *Protoplasmaström. im Pflanzenreiche*, 1890. — 7) HAUPTFLEISCH, *Jahrb. wiss. Bot.*, Bd. XXIV, p. 191 (1892). — 8) E. JOSING, *ibid.*, Bd. XXXVI, p. 197 (1901).

werden durch Temperatursprünge merklich weniger beeinflußt als normale Zellen. Eine Beschleunigung der Plasmaströmung kann nach JOSING aber auch durch verdünnten (1—6-proz.) Alkohol hervorgerufen werden. Dieselbe Beobachtung wurde bereits früher durch KLEMM¹⁾ gemacht, welcher auch vom Wasserstoffperoxyd eine analoge Wirkung beschrieb. Transitorische Beschleunigungen der Plasmaströmung in Narkose beobachteten schließlich auch FARMER und WALLER²⁾. Sehr verdünnte Lösungen von Ammoniak oder Ammoniumkarbonat sah KLEMM auf Plasmaströmung kräftig hemmende Wirkungen ausüben. NH_3 -Gas wirkt nach DEMOOR vorübergehend aber auch stimulierend. Bemerkenswert ist die Feststellung von JOSING, daß die Strömung des Plasmas der Elodeablattzellen durch dauernde Kohlensäureentziehung im Dunkeln zum Stillstand kommt. Durch Belichtung tritt die Bewegung in CO_2 -freier Atmosphäre jedoch wieder ein. Die Sache wird noch merkwürdiger durch den Umstand, daß die hemmende Wirkung CO_2 -freier Luft im Dunkeln nicht eintritt, wenn die Zellen in verdünnten Säuren liegen (Zitronensäure 1:20 000, Phosphorsäure 1:10 000). Mit der Kohlensäureassimilation hat dieses Phänomen offenbar nichts zu tun. Daß sehr kohlensäurereiche Atmosphäre die Protoplasmaströmung hemmt, wurde durch KÜHNE³⁾ bereits 1864, später durch DEMOOR, LOPRIORE⁴⁾ und SAMASSA⁵⁾ gezeigt.

Zusammenstellende Darstellungen aller dieser Verhältnisse hat jüngst EWART⁶⁾ geliefert, auf die ich hier bezüglich näherer Details verweisen will. Das nähere Studium der chemischen Reizerfolge bei Protoplasmaströmung dürfte noch wesentlich zur Aufhellung des Mechanismus dieser Lebenserscheinung beitragen.

§ 6.

Chemische Reizerfolge bei Kern- und Zellteilung.

Daß chemische Reizerfolge auf den Teilungsvorgang von Zellen möglich sind, geht aus einer Anzahl von Beobachtungen wohl unzweifelhaft hervor. Doch kann man aus den vorliegenden Tatsachen noch schwerlich abschätzen, wie groß die Tragweite der einzelnen Feststellungen ist. 1893 gelang es DEMOOR⁷⁾ zu zeigen, daß unter dem Einflusse von Kohlensäureatmosphäre, Chloroform, Ammoniakgas in den Zellen der Staubfadenhaare von *Tradescantia* der Kern wohl die Teilung vollzieht, die Ausbildung der Querwand und die vollständige Trennung des Cytoplasmas in zwei Tochterzellen aber unterbleibt. Da es sich schwer bestimmen läßt, wie weit die einwirkenden chemischen Agentien in das Innere der Zelle vorgedrungen sind, ist dieser chemische Reizerfolg noch in seinem Wesen unklar, und es läßt sich nicht sagen, ob wir es hier mit einer getrennten Einwirkung des Agens auf Kern und Cytoplasma oder mit einer größeren Resistenz des Zellkerns zu tun haben.

1) P. KLEMM, *Jahrb. wiss. Bot.*, Bd. XXVIII, p. 680 (1895). — 2) J. B. FARMER u. A. D. WALLER, *Bot. Centr.*, Bd. LXXIV, p. 377 (1898). — 3) W. KÜHNE, *Untersuch. über das Protoplasma* (1864), p. 106. — 4) LOPRIORE, *Jahrb. wiss. Bot.*, Bd. XXVIII, p. 575 (1895); *Bot. Centr.*, Bd. LXXXIX, p. 118 (1902). — 5) P. SAMASSA, *Verhandl. Naturhist.-Med. Ver. Heidelberg*, Bd. VI. — 6) A. J. EWART, *On the Physics and Physiol. of the Protoplasmic Streaming*, 1903. — 7) J. DEMOOR, *Contribut. à l'étude de la physiol. de la Cellule*, *Archiv. de Biolog.*, Tome XIII (1894).

Ein sicherer Fall von stimulierender Wirkung auf die Zellteilung liegt vor in der von R. SAND¹⁾ beobachteten außerordentlich lebhaften Teilung von *Stylonychia* unter dem Einflusse von arseniger Säure 1:10 000 000. In der 10fachen Konzentration der Giftlösung beginnt bereits die hemmende Wirkung zutage zu treten, welche in einer Lösung von 1:100 000 bereits binnen mehreren Tagen in letale Effekte übergeht. LOEB²⁾ sah, daß in konzentrierten Salzlösungen die Zahl der Kerne in Seeigeleiern stetig zunimmt, ohne daß Zellteilung erfolgt. Die Kernteilung bleibt immer mitotisch. Daß Ätherisierung aber selbst die mitotische Teilung des Kernes beeinflussen kann, so daß Amitosen bei der Zellteilung erscheinen, ist wenigstens für *Spirogyra* durch NATHANSOHN³⁾ erwiesen worden. WASIELEWSKI⁴⁾ gab an, daß es gelingt, in der Wurzelspitze von *Vicia Faba* durch Einwirkung von Chloralhydratlösung ebenfalls amitotische Teilungsfiguren, die er als „Diatmese“ beschreibt, zu erhalten. Nach NEMEC⁵⁾ handelt es sich aber doch um modifizierte mitotische Teilungen, welche häufig Amitosen vorzutauschen imstande sind.

§ 7.

Chemische Wachstumsreize ohne Änderung der Gestalt. Anorganische Reizstoffe.

Schon 1869 hatte RAULIN⁶⁾ beobachtet, daß geringe Mengen von Zinksulfat oder kieselsaurem Alkali das Wachstum von *Aspergillus niger* in bedeutendem Maße fördern. RAULINS Deutung, daß der Pilz dieser Substanzen bedürfe (deswegen wurden dieselben auch in die vielverwendete „RAULINSche Nährlösung“ aufgenommen), war allerdings nicht zutreffend. Erst als die Beobachtungen von SCHULTZ, BIERNACKI, RICHET an Hefe und Bakterien gezeigt hatten, daß sehr viele toxische Substanzen analog das Wachstum in bedeutendem Maße steigern, war es möglich, die Sache generell aufzufassen, wie dies zuerst 1895 durch PFEFFER⁷⁾ geschehen ist, welcher, durch reiches experimentelles Material gestützt, den allgemeinen Satz aussprach, daß verschiedene Tätigkeiten des Stoff- und Kraftwechsels durch kleine Mengen anorganischer und organischer Gifte in regulatorischer Weise beschleunigt werden. HUEPPE⁸⁾ formulierte diese Erfahrung als ein biologisches Gesetz, wonach „jeder Körper, der in bestimmten Konzentrationen Protoplasma tötet, in geringerer Menge die Entwicklungsfähigkeit aufhebt, in noch geringeren Mengen umgekehrt als Reiz wirkt und die Lebenseigenschaften erhöht“.

RICHARDS⁹⁾ hat die Wachstumsbeschleunigung bei *Aspergillus niger* durch zahlreiche Versuche mit anorganischen und organischen Substanzen auf PFEFFERS Veranlassung festgestellt. Mit Kontrollkulturen verglichen,

1) R. SAND, *Biolog. Centr.*, Bd. XXII, p. 216 (1902). — 2) J. LOEB, *Arch. f. Entwicklungsmech.*, Bd. II, p. 298 (1895). — 3) A. NATHANSOHN, *Jahrb. wiss. Bot.*, Bd. XXXV, p. 48 (1900). — 4) W. v. WASIELEWSKI, *ibid.*, Bd. XXXVIII, p. 377 (1902). Über chemische Reizerfolge auf die Kernteilung vgl. auch V. SABLINSKY, *Rev. gén. bot.*, Tome XV, p. 481 (1903). — 5) B. NEMEC, *Jahrb. wiss. Bot.*, Bd. XXXIX, p. 645 (1903). — 6) RAULIN, *Ann. sc. nat.* (5), Tome XI, p. 91 (1869). — 7) W. PFEFFER, *Jahrb. wiss. Bot.*, Bd. XXVIII, p. 238 (1895); *Pflanzenphysiol.*, 2. Aufl., Bd. I, p. 408 ff. (1897). — 8) F. HUEPPE, *Naturwiss. Einführ. in die Bakteriologie* (1896), p. 55. — 9) H. M. RICHARDS, *Jahrb. wiss. Bot.*, Bd. XXX, p. 665 (1897).

erhielt RICHARDS folgende Trockenerntegewichte nach Zufügung der wirk-samen Stoffe:

ohne ZnSO_4	335 mg	ohne Natriumfluorid	250 mg
mit 0,016 Proz. ZnSO_4	770 „	mit 0,002 Proz. NaF	565 „
mit 0,004 Proz. FeSO_4	275 „	ohne Lithiumchlorid	280 „
mit 0,130 „ „	810 „	mit 0,330 Proz. LiCl	720 „
ohne CoSO_4	245 „	ohne Natriumsilikat	350 „
mit 0,008 Proz. CoSO_4	405 „	mit 0,004 Proz. Na_2SiO_3	575 „
ohne Nickelsulfat	265 „		
mit 0,033 Proz. NiSO_4	680 „		

Weitere Illustration erfuhren diese Reizwirkungen durch die Versuche von ONO¹⁾, welche an Algen und Pilzen angestellt wurden; sie wurden u. a. auch für Sublimat und arsenige Säure bei Schimmelpilzen aufgefunden. Es ließ sich zeigen, daß die chemische Reizwirkung den „ökonomischen Koeffizienten“, d. h. das Verhältnis der verbrauchten Zuckermenge zum erzielten Erntegewicht, um das 2—3fache erniedrigt. Dies bedeutet, daß der Pilz durch Vermittlung des Reizstoffes mit einem relativ kleinen Zuckerverbrauch eine größere Körpergewichtszunahme erzielt, also ökonomischer arbeitet.

Auch für Phanerogamen sind aber solche Reizwirkungen bereits bekannt. KANDA²⁾ hat mit Recht betont, daß die Feststellung hier mannigfachen Schwierigkeiten durch die Komplikationen in der Darreichung durch die Wurzeln in Erde oder Nährlösung begegnet. Die ältesten Erfahrungen sammelte man bezüglich der auffallenden Wirkung der zur Bekämpfung pilzlicher Parasiten viel verwendeten Kupfersulfat-Kalkmischung (Bordeauxbrühe) auf Größe und Chlorophyllgehalt der Laubblätter. RUMM³⁾ hat die auf *Vitis* bezüglichen Daten ausführlich zusammengestellt. FRANK und KRÜGER⁴⁾ konstatieren denselben Reiz-erfolg bei der mit Bordeauxbrühe behandelten Kartoffelpflanze und sprachen sich dahin aus, daß nur das Kupfer hierbei beteiligt sei. Später teilte SANDSTEN⁵⁾ mit, daß Stickoxydudarreichung als Nachwirkung eine Wachstumsbeschleunigung hervorbringe. Wichtig ist ferner die stimu-lierende Wirkung von leichter Äther- und Chloroformnarkose auf das Wachstum von Phanerogamen. Nach SANDSTEN vermag Chloroform in einer Konzentration von 1:10000 das Wachstum von Mais zu be-schleunigen; die doppelte Konzentration hemmt bereits. Ruhende Zwiebeln und wachsende Zweige werden durch die oben genannte Kon-zentration von Chloroform binnen 10—20 Tagen getötet. Die Resistenz ist also wohl spezifisch verschieden. Von Bedeutung ist die Äther-narkose und die als Nachwirkung derselben auftretende Abkürzung der Ruheperiode von Knospen und Wachstumsbeschleunigung für das Früh-reißen von Flieder in der Gärtnerei geworden, worüber wir JOHANNSEN⁶⁾ wertvolle Untersuchungen verdanken. In der letzten Zeit sind zahlreiche Angaben über Reizwirkungen verschiedener, namentlich anorganischer Verbindungen auf das Wachstum höherer Pflanzen gemacht worden,

1) N. ONO, Journ. Coll. Scienc. Imp. Univ. Tokyo, Vol. XIII (I), p. 141 (1900); Centr. Bakt. (II), Bd. IX, p. 155 (1902). — 2) M. KANDA, Journ. Coll. Scienc. Tokyo, Vol. XIX (1904). — 3) C. RUMM, Ber. bot. Ges., Bd. XI, p. 79, 445 (1893). — 4) B. FRANK u. F. KRÜGER, *ibid.*, Bd. XII, p. 8 (1894). Auch ADERHOLD, Centr. Bakt. (II), Bd. V, p. 217 (1899). — 5) E. P. SANDSTEN, Minne-sota Botan. Stud., Vol. I, p. 53 (1898). — 6) W. JOHANNSEN, Das Ätherverfahren beim Frühreiben, Jena 1900.

über welche nähere Details weiter unten zu ersehen sind. So wirken Fluoride, Jodide, Uran-, Rubidium-, Mangansalze und viele andere Verbindungen als Stimulantia. Namentlich LOEW¹⁾ und seine Schüler haben hierüber zahlreiche Beobachtungen veröffentlicht und auf die Möglichkeit landwirtschaftlich praktischer Anwendung hingewiesen.

Eine spezielle Erwähnung verdient die chemische Reizwirkung vieler Stoffe auf die Keimung von Sporen und Samen. Nach COUPIN²⁾ kommt den Kalisalzen eine hervorragende Wirkung auf die Keimung zu. Weizen zeigte noch eine deutliche Beschleunigung der Keimung durch 0,0000001 g K_2CO_3 , 0,00000025 g Kaliumphosphat, 0,0000008 K_2SO_4 , 0,000003 g KCl und 0,000004 KNO_3 . Hier handelt es sich sicher um chemische Reizerfolge. In der ziemlich bedeutenden Litteratur über den Einfluß chemischer Agentien auf die Samenkeimung finden sich leider fast nur Versuche, welche mit großen Dosen von Substanzen angestellt sind, und es wird ausschließlich über Hemmungen oder Indifferenz berichtet. Die älteren Arbeiten finden sich zusammengestellt bei NOBBE³⁾, von sonstigen Studien auf diesem Gebiete seien erwähnt jene von HECKEL, PRILLIEUX (S_2C), BRUTTINI, SIGMUND und VANDEVELDE⁴⁾. Die Resultate können sehr namhaft alteriert werden, durch die ungleich große Durchlässigkeit der Samenschalen, und man darf aus einer größeren Resistenz bestimmter Samenarten gegen Gifte, wie DIXON⁵⁾ näher dargelegt hat, nicht ohne weiteres auf eine größere Widerstandsfähigkeit des Protoplasma schließen. Chemische Reizwirkungen sind vielleicht auch im Spiele bei dem von HINDORF⁶⁾ beobachteten günstigen Einflusse von Magnesium- und Calciumchlorid auf Keimung und erste Entwicklung mancher Kulturpflanzen. Über den Einfluß von Mineralsalzen auf die Samenkeimung sind auch die Angaben von JARIUS⁷⁾ zu vergleichen. In das Kapitel der chemischen Reizerfolge auf die Samenkeimung zählt aber auch die von L. KOCH⁸⁾ entdeckte, und besonders von HEINRICHER⁹⁾ näher studierte Wirkung der Wurzel der Wirtspflanze auf die Keimung von *Lathraea* und anderer Parasiten. Es wäre hier wohl vielleicht möglich, die lebende Wurzel durch Extrakte oder bestimmte Stoffe in ihrer chemischen Reizwirkung zu ersetzen, was empirisch festzustellen bleibt.

Für die Keimung von Pollenkörnern sind ebenfalls chemische Reizerfolge bekannt. MIANI¹⁰⁾ wies nach, daß die Keimung von Pollen in Wasser, in dem vorher Kupferstückchen gelegen waren, besser vor sich

1) O. LOEW, Landw. Jahrb., Bd. XXXII, p. 437 (1903). — 2) H. COUPIN, Compt. rend., Tome CXXXII, p. 1582 (1901). — 3) NOBBE, Samenkunde (1876), p. 269. — 4) E. HECKEL, Compt. rend., Tome LXXXVII, p. 613 (1878), Tome XCI, p. 129 (1880); Journ. Bot., 1889, p. 288 ff.; PRILLIEUX, Bull. soc. bot. Fr., Tome XXV (1878); BRUTTINI, Chem. Centr., 1895, Bd. I, p. 62; W. SIGMUND, Landw. Versuchstat., Bd. XLVII, p. 1 (1896); J. VANDEVELDE, Bot. Centr., Bd. LXIX, p. 337 (1897). Stimulierende Wirkung sehr verd. Chlorwassers: R. SPATSCHIL, Österr. bot. Zeitschr., 1904, No. 9. — 5) H. DIXON, Nature 1931, Vol. LXIV, p. 256. — 6) HINDORF, Just bot. Jahresber., 1887, Bd. I, p. 139. — 7) M. JARIUS, Landw. Versuchstat., Bd. XXXII, p. 149 (1885). — 8) L. KOCH, Entwicklungsgeschichte d. Orbanth., 1887; Ber. bot. Ges., Bd. I, p. 188 (1883). — 9) E. HEINRICHER: f. *Lathraea* Ber. bot. Ges., Bd. XII; Gen.-Vers.-Heft, p. (117) (1894), Bd. XVI, p. 1 (1898); TOZZIA, ibid., Bd. XVII, p. 244 (1899); Jahrb. wiss. Bot., Bd. XXXVI, Heft 4 (1901). Bei *Euphrasia* u. Verwandten: [ibid., Bd. XXXI, Heft 1 (1897); Bd. XXXII, Heft 3 (1898); Bd. XXXVI; l. c., Bd. XXXVII, Heft 2 (1902)] erfolgt wohl Keimung ohne Wirt, aber keine Haustorienentwicklung, wodurch die Entwicklung später gehemmt werden kann. Über *Euphrasia* auch WERTSTEIN, Monographie d. Gatt. *Euphrasia*, 1896, Jahrb. wiss. Bot., Bd. XXXI, Heft 2. — 10) D. MIANI, Ber. bot. Ges., Bd. XIX, p. 461 (1901).

geht, als in ungeküpftem Wasser oder in Nährlösung. Daß die Stoffe der Narben chemische Reizerfolge auf die Pollenkeimung ausüben, ist schon längere Zeit bekannt [MOLISCH, LIDFORSS¹⁾], und zwar ist dies nicht allein der von den Narben produzierte Zucker, da viele Pollenkörner in Zuckerlösung überhaupt nicht auskeimen. Für die Ericaceenpollen hat MOLISCH die Apfelsäure als Reizstoff erkannt, in den meisten anderen Fällen ließen sich aber die wirksamen Stoffe noch nicht sicher identifizieren.

Von Pilzsporen, über deren Keimung DUGGAR²⁾ genauere Untersuchungen gepflogen hat, keimen manche (*Botrytis vulgaris*) in destilliertem Wasser ganz gut, nicht aber die Konidien von *Penicillium*, *Aspergillus*, *Phycomyces*. Man kann letztere aber nach DUGGAR leicht in destilliertem Wasser zur Keimung bringen, welches vorher über Paraffin gestanden war; dies ist unstreitig eine chemische Reizwirkung. Auch Glycerin, Zucker, ferner Äther und Kampfer sind als Stimulantia für die Pilzsporenkeimung anzuführen. Die Keimung der Sporen des Schleimpilzes *Dictyostelium mucoroides* wird nach POTTS³⁾ durch sehr kleine Mengen organischer Stoffe, wie sie schon im Leitungswasser vorkommen, sehr gefördert. Für Moossporen sind ebenfalls chemische Keimungsreize bekannt⁴⁾. Von neueren Angaben sind hier besonders die Beobachtungen von BENECKE⁵⁾ von Interesse, welche für die Keimung der *Lunularia*-brutkörper zeigten, daß sie auf ganz reinem Wasser ausbleibt, während schon die geringen aus dem Glase stammenden Spuren von Mineralstoffen einen sehr wirksamen Reiz für die Keimung bilden. Hier muß Licht mitwirken, während bei Darreichung der gleichfalls als Keimungsreiz wirkenden Zuckerlösung die Keimung auch im Dunklen eintreten kann. Die zum Absterben verschiedener Pilzsporen nötigen Giftkonzentrationen hat LODE⁶⁾ für viele toxische Substanzen bestimmt; auch STEVENS⁷⁾ hat wertvolle Angaben hierzu geliefert.

Daß bereits überaus große Verdünnungen verschiedener Stoffe stimulierende und deletäre Wirkungen ausüben können, ist durch viele Untersuchungen bekannt. Schon RAULIN stellte für seinen *Aspergillus* fest, daß AgNO_3 $\frac{1}{1600000}$, HgCl_2 $\frac{1}{520000}$ wirksam sind. Sehr instruktiv sind die Angaben von COUPIN⁸⁾ über die Dosen, welche das Wachstum von *Triticum*keimwurzeln bereits hemmen. Dies sind CuSO_4 $\frac{1}{700}$ Millionen; HgCl_2 $\frac{1}{30}$ Millionen, CdCl_2 $\frac{1}{10}$ Millionen, Ag_2SO_4 $\frac{1}{2}$ Millionen; AgNO_3 $\frac{1}{1}$ Million; ZnSO_4 $\frac{1}{40000}$; KMnO_4 $\frac{1}{15000}$; CaCl $\frac{1}{260}$. Sehr deutlich sind die außerordentlich stark verdünnten Lösungen von Metallstücken, die einige Zeit hindurch in Wasser gelegen waren, wirksam. NÄGELI⁹⁾ hat eine Reihe solcher Wirkungen als „oligodynamische Erscheinungen“ beschrieben. DÉHÉRAIN und DEMOUSSY¹⁰⁾ beobachteten, daß Keimwurzeln in destilliertem Wasser, welches in Metallapparaten hergestellt war, nicht weiter wuchsen; die Wurzeln entwickelten sich aber kräftig weiter, als das Wasser in einem Glasapparate umdestilliert worden war.

1) MOLISCH, Sitz.-Ber. Wien. Akad., Bd. CII (I), p. 428 (1893); LIDFORSS, Jahrb. wiss. Bot., Bd. XXXIII, p. 240 (1899). — 2) E. M. DUGGAR, Bot. Gaz., Vol. XXXI, p. 38 (1901); CLARK, Journ. phys. chem., Vol. V, p. 263 (1899). — 3) G. POTTS, Flora 1902, Ergänz.-Bd. p. 288. — 4) Vgl. PFEFFER, Pflanzenphysiologie, 2. Aufl., Bd. II, p. 130 (1901). — 5) W. BENECKE, Bot. Ztg., 1904, Abt. I, p. 22. — 6) A. LODE, Arch. Hyg., Bd. XLII, p. 107 (1902). — 7) H. L. STEVENS, Bot. Gaz., Vol. XXVI, p. 377 (1898). — 8) H. COUPIN, Compt. rend., Tome CXXXII, p. 645 (1901). — 9) NÄGELI, Oligodynamische Ersch., 1893. Vgl. auch O. LOEW, Landw. Jahrb., Bd. XX, p. 235 (1891). — 10) DÉHÉRAIN u. DEMOUSSY, Compt. rend., Tome CXXXII, p. 532 (1901).

Kontrollversuche lehrten, daß Silber, Blei, Zinn dem Wasser keine schädlichen Wirkungen erteilten, wohl aber Kupfer. Nach DÉHÉRAIN und DEMOUSSY reichen 1—2 Zehnmilliontel Cu-Gehalt bereits hin, um Wachstumshemmung zu erzeugen, und wahrscheinlich ist Kupfergehalt das schädliche Moment des in Metallapparaten destillierten Wassers. Es erinnern diese Erscheinungen lebhaft an die von TITOFF neuerdings aufgedeckten Ursachen der negativen Katalyse (vgl. Bd. I, p. 57). Übrigens können Wasserpflanzen nach DEVAUX¹⁾ auch durch den aus Bleiröhren stammenden Bleigehalt des Wassers geschädigt werden. Der letztgenannte Forscher hat gezeigt, daß beim Zustandekommen der Wirkung so außerordentlich verdünnter Metallösungen die Speicherung des Metalles in den Zellhäuten und im Protoplasma eine Rolle spielt. Kupfer läßt sich unter Zuhilfenahme von Pflanzenzellen noch in Lösungen durch successive Absorption nachweisen, welche im Hektoliter weniger als 1 mg enthalten. Mit Ferrocyankalium entsteht eine deutliche Braunfärbung der Zellwände, wenn man das kupferhaltige Wasser einige Stunden lang an den Objekten vorbeifließen ließ. Wie empfindlich Pflanzen gegen Spuren von Quecksilberdampf sind, ist jedem Experimentator bekannt, welcher mit luftverdünnten Räumen in Verbindung mit Hg-Schlüssen oder Hg-Manometer gearbeitet hat, und wurde neuerlich auch durch die Studien von DAFERT²⁾ illustriert. Am wirksamsten hindert die Hg-Verdampfung eine dünne Schicht von Glycerin. Überhaupt sind viele dampf- und gasförmige Agentien außerordentlich wirksam. Ammoniakdampf von $\frac{1}{24-32000}$ NH_3 -Gehalt hemmt bereits die Keimung von Faba; für Phaseolus und Zea liegt die Grenze bei $\frac{1}{200000}$, Liliaceenzwiebeln sind aber selbst gegen $\frac{1}{5000}$ NH_3 -Gehalt der Luft noch resistent (SANDSTEN). Schwefelkohlenstoff hemmt schon in Spuren. Alkoholdampf entfaltet unter $\frac{1}{10000}$ keine Wirkung. Zahlreiche Angaben über Verdünnungsgrenzen verschiedener Giftstoffe für Algenzellen und Bakterien lieferte in neuerer Zeit noch BOKORNY³⁾, für Mucor WENCKIEWICZ⁴⁾, für Diatomeen MIQUEL⁵⁾, für Bakterien u. a. RICHEL und CHASSEVANT⁶⁾. Von Stoffen, die in hoher Verdünnung noch wirksam sind, seien auch verschiedene Teerfarbstoffe namhaft gemacht, worüber nähere Angaben bei PFEFFER⁷⁾ zu finden sind. Wirkungswert und Resistenz gegen Gifte müssen natürlich von dem Grade abhängen, in welchem die unterschiedlichen Substanzen durch die Plasmahaut passieren und in die Zelle eindringen können. In der Tat stimmen die Erfahrungen an Giften mit der allgemein bevorzugten Aufnahme fettlöslicher Substanzen in die Plasmahaut wohl überein, wie schon OVERTON⁸⁾ bemerkt hat. Gerade die giftigsten Substanzen, wie Silbernitrat, welches in einer Konzentration von $\frac{1}{30000}$ die meisten Bakterien tötet, und Quecksilberchlorid, welches noch in der zehnfachen Verdünnung hemmende Wirkungen zu äußern pflegt, sind von den Metallsalzen am

1) H. DEVAUX, Compt. rend., Tome CXXXII, p. 717 (1901). — 2) F. W. DAFERT, Chem. Centr., 1901, Bd. I, p. 331. — 3) TH. BOKORNY, Zeitschr. angew. Chem., 1897, p. 336, 364; Biolog. Centr., Bd. XVII, p. 417 (1897). — 4) B. WENCKIEWICZ, Just bot. Jahresber., 1882, Bd. I, p. 205. — 5) P. MIQUEL, Ann. de Micrograph., 1892, p. 273. — 6) CH. RICHEL, Compt. rend., Tome XCVII, p. 1004 (1884); Tome CXIV, p. 1494 (1892); RICHEL u. A. CHASSEVANT, ibid., Tome CXVII, p. 673 (1893). Auch LIMBECK, Chem. Centr., 1888, Bd. I, p. 411 (Harnstoffgärer); FLÜGGE, Handbuch d. Mikroorg., Bd. I, p. 451. — 7) W. PFEFFER, Unters. bot. Inst. Tübingen, Bd. II, p. 179 (1886). Auch BOKORNY, l. c. — 8) OVERTON, Vierteljahrsschr. naturf. Ges. Zürich, Bd. XLIV, p. 88 (1899); Zeitschr. physikal. Chem., Bd. XXII, p. 189 (1897).

besten in Äther, Alkohol, Fetten löslich. In gleicher Weise erklärt sich die Wirkung von Jod, Osmiumsäure, Ammoniak, von Kohlenstoffverbindungen, wie Alkoholen, Chloroform, Äther, Schwefelkohlenstoff, den Alkaloiden und vielen anderen Stoffen. Beim Kupfer, welches in so außerordentlich kleinen Mengen chemische Reizerfolge bedingt, kann aber Lipoidlöslichkeit kaum in Frage kommen; hier kann jedoch die starke Neigung, komplexe organische Verbindungen zu bilden, eine bedeutsame Rolle spielen. Jedenfalls kommen für die Aufnahme von Substanzen in die Zelle verschiedene Ursachen und nicht allein die Lipoidlöslichkeit in Betracht.

Als entscheidenden Faktor für den Grad der Aufnahme haben wir von vornherein das Verhältnis anzusehen zwischen der Löslichkeit der aufzunehmenden Substanz in dem umgebenden Medium und in der Körpersubstanz der aufnehmenden Organismen, d. h. den Verteilungskoeffizienten, da wir die aufnehmende Wirkung der Plasmahäute als Lösungswirkung anzusehen haben (Bd. I, p. 39). Dies wurde zuerst von SCHEURLEN¹⁾ erkannt an der Hand der Tatsache, daß Karbollsösungen in Konzentrationen, welche für Milzbrandbakterien unschädlich waren, nach genügendem Zusatze von Kochsalz kräftig toxische Wirkungen entfalten. SPIRO und BRUNS²⁾ aber haben in treffender Weise die theoretischen Grundlagen dieser Erscheinung dargelegt. Der wichtige Punkt hierbei ist, daß Phenol durch Kochsalz ausgesalzen wird, und die relative Löslichkeit der Karbolsäure in den salzärmeren Bakterien um so mehr zunimmt, je mehr Kochsalz im äußeren Medium vorhanden ist. Wenden wir Brenzkatechin als Antiseptikum an, so haben wir darin eine Substanz vor uns, welche durch Kochsalz nicht gefällt wird, wohl aber durch saures Natriumsulfat. In der Tat wird die antiseptische Wirkung von Natriumbisulfat (auch von Ammoniumsulfat) bei Brenzkatechin verstärkt, nicht aber durch Kochsalz. Die einzelnen Salze wirken, wie SPIRO und BRUNS fanden, nicht gleich verstärkend auf den toxischen Effekt des Phenols. Es ließ sich allgemein zeigen, daß die Reihenfolge der Phenol aussalzenden Wirkung mit der Reihe der verstärkenden Effekte übereinstimmt. Na-Salze wirken besser als K-Salze, und von den Natriumsalzen wirkt am besten das Chlorid, dann das Bromid, Jodid, Nitrat und Acetat. Hierbei spielt weder der Dissoziationsgrad, noch der Löslichkeitsgrad eine Rolle, sondern nur die Wirkung auf die Phenolfällung. Bei dieser merkwürdigen, noch nicht erklärten Differenz in der Wirksamkeit der Ionen hat man auch an anderweitige Löslichkeitsänderungen durch Neutralsalze sich zu erinnern, wie sie von SETSCHENOW³⁾ für Kohlensäure, von GORDON, ROTH⁴⁾ für Stickoxydul, von STEINER⁵⁾ für Wasserstoff, von MAC INTOSH⁶⁾ für Alkohol, von EULER⁷⁾ für Äthylacetat und von ROTHMUND⁸⁾ für Phenylthiokarbamid beobachtet worden sind. Überall wirkt von den Anionen SO_4 am stärksten, dann Cl, NO_3 , Br, J in absteigender Folge. Von

1) SCHEURLEN, Arch. exp. Pathol., Bd. XXXVII, p. 84 (1896); J. W. BECKMANN, Centr. Bakt. (I), Bd. XX, p. 577 (1897); SCHEURLEN u. SPIRO, Chem. Centr., 1897, Bd. I, p. 505; RÖMER, Münch. med. Wochenschr., 1893, No. 10. — 2) K. SPIRO, u. H. BRUNS, Arch. exper. Pathol., Bd. XLI, p. 355 (1898). — 3) SETSCHENOW, Zeitschr. physikal. Chem., Bd. IV, p. 117 (1889). — 4) GORDON, ibid., Bd. XVIII, p. 1 (1895); ROTH, ibid., Bd. XXIV, p. 1' (1897). — 5) STEINER, Wiedem. Ann., Bd. LII, p. 275 (1894). — 6) MAC INTOSH, Journ. phys. chemistr., Vol. I, p. 474 (1897). — 7) EULER, Zeitschr. physik. Chem., Bd. XXXI, p. 360 (1899). — 8) ROTHMUND, ibid., Bd. XXXIII, p. 401 (1900).

den Kationen wirkt Na am besten, schwächer K und NH_4 . HÖBER¹⁾ hat in Darlegung dieser Verhältnisse auch die Verschiedenheiten hervorgehoben, welche Neutralsalze in Reaktion beschleunigenden Einflüssen zeigen.

Daß manche Pflanzen gegen bestimmte toxische Einflüsse sehr resistent sind, ist eine bekannte Sache. Schon den älteren Beobachtern war es aufgefallen, daß Tiere gegen Vergiftung mit Pflanzenalkaloiden viel empfindlicher sind als Gewächse, und SCHWANN gründete seine Anschauung, daß die Hefe eine Pflanze sei, auf die Feststellung, daß für sie Strychninsalze lange nicht so schädlich sind, wie für Tiere. Das gleiche gilt vom Arsen. Aber auch gegen Metallgifte können Pflanzen sehr widerstandsfähig sein. RAULIN sah bereits, daß *Aspergillus niger* gegen Zinkvitriol sehr widerstandsfähig ist. In jüngster Zeit hat PULST²⁾ das Thema der Giftresistenz für einige Pilze in einer trefflichen Studie in interessanter Weise behandelt. Die Giftresistenz ist spezifisch sehr different. Während *Mucor* in einer ZnSO_4 -Lösung von 1 Mol: 2000 Liter nicht mehr fruktifiziert und auch *Botrytis* darin deutlich gehemmt wird, wächst darin *Aspergillus niger* noch völlig normal. Noch auffallender ist die Verschiedenheit der Resistenz gegen Kupfer. Hier hat auch die Art der Verbindung Einfluß. Kupfermetall tötet *Spirogyren* nach den Erfahrungen NÄGELIS in einer Verdünnung von 1:1000 Millionen. CuSO_4 fand PULST hemmend auf *Aspergillus* in einer Konzentration von 1 Mol auf 1000 Liter. Noch weniger giftig war das Kaliumkupfertartrat, welches selbst in einer Menge von 1 Mol auf 10 Liter noch nicht hemmte. Daß *Penicillium* ganz besondere Resistenz gegen Kupferwirkung zeigt, haben sehr zahlreiche Beobachter älterer und neuerer Zeit erfahren³⁾; TRABUT⁴⁾ und CLARK⁵⁾ geben 9 Proz. CuSO_4 als Grenze von Wachstum und Fruktifikation dieses Pilzes an, PULST fand noch höhere Grenzwerte, und auch in den gesättigtesten Lösungen von weinsaurem Kupferoxydnatrium war noch Wachstum bemerklich. Gegen Cu sind aber nach PAUL und KRÖNIG⁶⁾ Anthraxsporen ebenfalls recht unempfindlich. Das *Penicillium* ist übrigens auch gegen Zinksulfat recht resistent, weniger gegen Nickel, Kadmium, Kobalt, am wenigsten gegen Sublimat und HgCN und Thalliumsulfat. Man kann a priori die Vermutung äußern, daß Fälle von hervorragender Resistenz gegen sonst allgemein heftig wirksame Gifte, darauf zurückzuführen sind, daß die Substanzen nicht durch die Plasmahaut in diesen Fällen passieren. Nach PULST liegt nun in der Tat ein solcher Fall in der Resistenz des *Penicillium* gegen Kupfer vor, indem die Kupferverbindungen hier in Folge der Impermeabilität der Plasmahaut gar nicht in das Innere der Zellen gelangen.

Die letale Wirkung muß aber in diesen Fällen immer dann erreicht sein, wenn die Plasmahaut geschädigt worden ist.

Für sehr verschiedene Substanzen ist festgestellt worden, daß die Organismen in dauernder Berührung mit denselben an Resistenz gegen dieselben zunehmen, sich an dieselben gewöhnen, und schließlich viel

1) HÖBER, Physikal. Chem. d. Zelle (1902), p. 145. — 2) C. PULST, *Jahrb. wiss. Bot.*, Bd. XXXVII, p. 205 (1902). — 3) Vgl. JÄGER, *Flora* 1843, p. 486; CHATIN, *ibid.*, 1845, p. 214; PREUSS, *Bot. Ztg.* 1848, p. 409; J. DE SEYNES, *Bull. soc. bot.*, 1895, p. 451; PEEFFER, *Pflanzenphysiol.*, 2. Aufl., Bd. II, p. 334 (1901); PULST, l. c. — 4) TRABUT, *Bull. soc. bot.*, Tome XLII, p. 33 (1895). Auch MAILLARD, *Bull. soc. chim.*, Tome XXI, p. 26 (1899). — 5) J. F. CLARK, *Bot. Gazz.*, Vol. XXVIII, p. 393 (1899); *Journ. Physic. Chem.*, Vol. III, p. 263 (1899). — 6) B. KRÖNIG u. Th. PAUL, *Zeitschr. Hyg.*, Bd. XXV, p. 63 (1897).

höhere Dosen dieser Stoffe schadlos ertragen, als die totale Gabe für nicht adaptierte Individuen beträgt. Diese Vorkommnisse, welche an die Beispiele der Wirkung von Arsenik, Morphin, Alkohol auf den Menschen erinnern, sind ungemein verbreitet. Praktische Anwendung hat das von EFFRONT ausgebildete Verfahren, Hefe an Fluoride zu gewöhnen, gehabt¹⁾. So wie in allen anderen Fällen erreicht man den gewünschten Effekt durch Überimpfen in sukzessive stärkere Lösungen. Bakterien ließen sich an Borsäure, ja selbst an Sublimat gewöhnen [TRAMBUSTI, KOSSIAKOFF, DIEUDONNÉ²⁾]. PULST konnte für *Penicillium* die Gewöhnung an eine ganze Reihe von Metallgiften feststellen, besonders leicht ist es, diesen Pilz an Kupfer-, Zink- und Nickelsalze zu gewöhnen. Während der Pilz sonst in Nickelsulfat von einer Konzentration von 1 Mol in 20 Litern seine Entwicklung sistiert, verträgt er bei langsamer Steigerung der Dosis schließlich 1 Mol in 1 Liter. Es handelt sich hier um vererbare Wirkungen der Gifte. Schon nach einer Generation ist die Widerstandsfähigkeit gegen Kupfer beträchtlich größer, während bei Nickel so große Sprünge nicht erfolgen, und eine größere Reihe von Generationen durchlaufen werden müssen, ehe das Maximum der Giftdosis ohne Schaden ertragen wird. Überimpft man das an Kupfer gewöhnte *Penicillium* auf kupferfreie Lösungen, so geht die erworbene Eigenschaft in annähernd gleichem Schritte, wie sie sich entwickelte, wieder verloren. *Penicillium* scheint nach den Erfahrungen von MEISSNER³⁾ auch gegen organische Giftstoffe (z. B. Alkohol) sehr akkommodationsfähig zu sein.

Die chemischen Wachstumsreize können sowohl von den nicht dissoziierten Salzmolekeln wie von den Ionen ausgeübt werden. Die Wirkungen der ersteren werden naturgemäß in den konzentrierteren Lösungen in den Vordergrund zu treten pflegen, während die Ionenwirkungen sich um so reiner zeigen müssen, je verdünnter, d. h. je vollständiger dissoziiert die verwendete Lösung ist. Da die meisten Neutralsalze der Alkali- und Erdalkalimetalle in sehr verdünnten Lösungen keine Wirkungen auf die Zelle zu zeigen pflegen, während sie in konzentrierten Lösungen in völlig gleicher Art die bekannten osmotischen Veränderungen und Reizwirkungen in der Zelle hervorrufen, hat man sich daran gewöhnt, ihren Ionen keine Wirkungen zuzuteilen, sondern nur von Salzwirkungen im allgemeinen zu sprechen. Doch zeigen die Reizwirkungen durch sehr verdünnte Lithium-, Rubidium- oder Caesiumsalzlösungen, daß es nicht an Ausnahmen fehlt. Ja, selbst die K- und Na-Ionen sind durchaus nicht immer indifferent, wie aus vielen wichtigen Feststellungen der neuesten Zeit hervorgeht. Nicht einmal die unzersetzten Salzmoleküle von Natron- und Kalisalzen müssen ausschließlich osmotische Reizeffekte verursachen. So zeigte TRUE⁴⁾, daß *Spirogyren* in Rohrzuckerlösung ihr Wachstum einstellen, sobald die Konzentration von $\frac{3}{4}$ Mol erreicht ist. Hingegen wird in Kochsalz das Wachstum schon bei 0,1 Mol, bei Kalisalpete bei 0,06 Mol eingestellt, woraus man wohl folgern darf, daß der osmotische Druck nicht den einzigen chemischen

1) Vgl. hierzu auch E. SOREL, Compt. rend., Tome CXVIII, p. 253 (1894).

— 2) A. TRAMBUSTI, Centr. Bakt., Bd. XIII, p. 673 (1893); M. G. KOSSIAKOFF, Ann. Inst. Pasteur, Tome I, p. 465 (1887); DIEUDONNÉ, Biol. Centr., Bd. XV, p. 109 (1895). Ferner L. MAILLARD, Bull. soc. chim. (3), Tome XXI, p. 26 (1899). — 3) E. MEISSNER, Dissert. Leipzig, 1903. Über Immunität höherer Pflanzen gegen ihre Gifte: G. J. STRACKE, Dissert. Amsterdam, 1904; Archiv. Néerland., Sér. II, Tome X, p. 8 (1905). — 4) R. H. TRUE, Bot. Gazz., Vol. XXVI, p. 407 (1898).

Reiz in diesen Fällen bildet. Ob die Salzmoleküle oder die Ionen hierbei eine Rolle spielen, läßt sich aus diesem Versuche nicht entnehmen.

Die osmotischen Reize auf das Wachstum können sowohl in der Wirkung einer Salzlösung von bestimmtem Wirkungswert auf die Zelle bestehen, als auch in Wirkungen, welche durch plötzlichen Wechsel des äußeren Druckes ausgelöst werden. Solche osmotische Druckschwankungen können unter Umständen lebhaft und zum Tode der Pflanzen führende Reizerfolge herbeiführen, wie insbesondere für die in Seewasser von wechselndem Salzgehalte lebenden Meeresalgen durch OLTMANNS und DREVS¹⁾ gezeigt worden ist. Daß allgemein mit einem Sprunge von einer höheren Konzentration zu einer niederen ein vorübergehender osmotischer Reizerfolg in Form einer Wachstumshemmung eintritt, geht besonders aus den Untersuchungen von TRUE²⁾ hervor. Wenn eine Pflanze aus einem Medium von niederer Konzentration in eine höher konzentrierte Flüssigkeit versetzt wird, so erfolgt sehr gewöhnlich eine Anpassung an die neuen Verhältnisse, und der Reizerfolg auf das Wachstum besteht (häufig neben formativen Wirkungen) als verminderte Wachstumsgeschwindigkeit fort. Von solchen Anpassungen ist eine sehr große Zahl beschrieben. FREITAG³⁾ zeigte, daß Anthraxbazillen in konzentrierter NaCl-Lösung erst nach 2 Stunden sterben; die Grenze für Sporenkeimung und Wachstum lag über 7 Proz. und unter 10 Proz. NaCl, doch erhält auch gesättigte NaCl-Lösung die Anthraxsporen 6 Monate lang, Diphtheriebazillen 3 Wochen lang lebend. Hefen lassen sich nach CLERFEY⁴⁾ an verschiedene Salzlösungen höherer Konzentrationen gewöhnen, und diese Anpassung ist erblich. Für Pilze sind besonders die Untersuchungen von ESCHENHAGEN⁵⁾ wichtig, welcher zeigte, daß *Penicillium* noch in Lösungen von 20 Proz. KNO₃ oder 13 Proz. NaCl-Wert deutlich wachsen kann. Von Algen sind besonders die niederen Formen anpassungsfähig. *Anabaena flos aquae* sah RICHTER⁶⁾ in 3 Proz. NaCl länger als 1 Jahr gedeihen, *Mougeotia* vertrug bis 4 Proz. NaCl, Diatomeen selbst bis 7 Proz. NaCl; in 5 Proz. Na₂HPO₄ beobachtete LOEW üppige Palmellenvegetationen. Auch YASUDA⁷⁾ fand bei Flagellaten und Ciliaten weitgehende Anpassung an Salzlösungen. Höhere Algen sind nach RICHTER viel weniger anpassungsfähig. Für *Aspergillus* sind auch noch die Angaben von ERRERA⁸⁾ zu vergleichen. In allen diesen Fällen muß somit zur Herstellung des Gleichgewichtes eine ausgiebige Turgorerhöhung in den Zellen als Reizerfolg herbeigeführt werden.

Für die Keimung von Phanerogamen finden sich viele (jedoch zu wenig genau analysierte) Angaben über chemische Reizerfolge bei JARIUS⁹⁾, wonach 0,2—0,4-proz. Salzlösungen günstig zu wirken pflegen, während 1—2-proz. Lösungen hemmen. Ausführliche Bearbeitung der Beziehungen

1) F. OLTMANNS, Sitz.-Ber. Berl. Akad., 1881; Jahrb. wiss. Bot., Bd. XXIII; Flora 1895, p. 46; P. DREVS, Just bot. Jahresber., 1896, Bd. I, p. 11. — 2) H. R. TRUE, Annals of Bot., Vol. IX, p. 369 (1895). — 3) C. J. DE FREITAG, Zeitschr. Hyg., Bd. XI, p. 60. Über Pestbazillen: MATZUSCHITA, *ibid.*, Bd. XXXV, p. 494 (1901). Ferner PETERSON, Arch. Hyg., Bd. XXXVII (1900). — 4) CH. CLERFEY, Chem. Centr., 1901, Bd. II, p. 704. Über Gewöhnung an Salzlösungen vgl. auch MASSART, Arch. de Biol., Tome IX, p. 542 (1889). — 5) ESCHENHAGEN, Einfluß der Lösungen verschiedener Konzentrat. auf Schimmelpilze, Dissert. Leipzig 1888. — 6) A. RICHTER, Flora 1892, p. 4. Über Algen auch KLEBS, Untersuch. bot. Institut. Tübingen, Bd. II, p. 489 (1886). — 7) A. YASUDA, Colleg. Scienc. Tokyo, Vol. XIII, p. 101 (1900). Vgl. auch FÜRTH, Vergl. Physiol. d. nied. Tiere (1903), p. 622 ff. — 8) ERRERA, Bull. Acad. roy. Belg., 1899, p. 95. Einfluß der Temperatur auf Salzwirkungen: E. W. TOWLE, Amer. Journ. Physiol., Vol. XII, p. 220 (1904). — 9) M. JARIUS, Landw. Versuchstat., Bd. XXXII, p. 149 (1885).

zwischen Substratkonzentration, Turgor und Wachstum bei Phanerogamen hat STANGE¹⁾ geliefert, in dessen Arbeit auch Daten über maximale in der Natur vorkommende Konzentrationen des Substrates für niedere und höhere Pflanzen zusammengestellt sind. Die an hohen Salzgehalt gewöhnten Halophyten fand STANGE bei mehr als 3 Proz. NaCl eine Wachstumshemmung erleidend.

Von einschlägigem Interesse sind endlich die Beobachtungen von BATAILLON²⁾ über die Wirkung osmotischer Reize auf die Entwicklung tierischer Eizellen.

Es ist nicht ausgeschlossen, daß die unzersetzten Salzmoekel und die Ionen, sowie sie verschiedene Färbung zeigen können, auch physiologisch verschiedene Wirkungen haben können. Einen interessanten Versuch, solche Eventualitäten zu konstatieren, hat RICHTER³⁾ unternommen, indem er die stimulierenden Wirkungen sehr verdünnter Metallgiftlösungen als Ionenwirkung, den hemmenden Effekt konzentrierterer Lösungen aber als Moekelwirkung deutete. Immerhin ist noch kritisch an ausgedehntem Versuchsmaterial zu prüfen, ob die gefundenen Grenzwerte für Wachstumsbeschleunigung und Wachstumshemmung mit der obigen Annahme allgemein stimmen. Es ist aber auch den Angaben von CLARK⁴⁾ über Säurewirkungen zu entnehmen, daß nicht dissoziierte Moekel giftiger sein können, als die Säureionen. Mono- und Dichlor-essigsäure wirken als Moekel giftiger, während Trichlor-essigsäure in ihren Ionen stärker toxische Effekte hervorruft. Wenig giftig sind die Anionen von HCl, HNO₃ und H₂SO₄.

Der erste Forscher, welcher die Bedeutung der Ionen beim Zustandekommen chemischer Reizerfolge auf das Wachstum, und zwar bei Hefe, würdigte, war wohl DRESER⁵⁾ (1893). Es fiel ihm auf, daß von den untersuchten Quecksilbersalzen das Kaliumquecksilberthiosulfat am schlechtesten wirkte, und er erkannte die Koinzidenz dieser Erscheinung mit der geringen elektrolytischen Dissoziation dieses Salzes. Später untersuchten PAUL und KRÖNIG⁶⁾ die desinfizierende Kraft von Metallsalzlösungen auf Milzbrandsporen, indem sie die Lösungen auf annähernd gleiche Sporenmengen gleichlange Zeit einwirken ließen, sodann das Metall mit Schwefelammon ausfällten und nun prüften, wieviele Sporen auf Agar noch auskeimten. Ferner wurde auch der Gehalt der Lösungen an Ionen und nicht dissoziierten Moekeln bestimmt. HgCl₂, HgBr₂ und Hg(CN)₂ sind alle ziemlich schwach dissoziiert; das erste relativ am stärksten, das letzte am schwächsten. Es wurde nun angewendet HgCl₂ 1 Mol auf 64 Liter, HgBr₂ 1 Mol auf 64 Liter, Hg(CN)₂ 1 Mol auf 16 Liter; als diese Lösungen 20 Minuten lang auf die Bakterien eingewirkt hatten und von dem Material Platten gegossen waren, gingen von den HgCl₂-Bakterien 7 Kolonien, von den HgBr₂-Bakterien 34 Kolonien, von den Cyanid-Bakterien aber außerordentlich viele Kolonien auf. Nach 85 Minuten Giftwirkung war von den Chlorid- und Bromidbakterien keine Kolonie mehr zu erzielen, von den Cyanid-

1) B. STANGE, Bot. Ztg., 1892, p. 253. Eine umfassende Erörterung aller dieser Verhältnisse findet sich bei PFEFFER, Physiologie, 2. Aufl., Bd. I, p. 414; Bd. II, p. 137 (1901). Vgl. auch O. REINHARDT, Festschr. für Schwendener (1899), p. 430. — 2) E. BATAILLON, Arch. Entwickl.-Mech., Bd. XI, p. 149 (1901). — 3) A. RICHTER, Centr. Bakt. (II), Bd. VII, p. 417 (1901). — 4) S. Ann. 5, p. 898. Toxische Salzwirkungen auch bei A. P. MATHEWS, Amer. Journ. Physiol., Vol. XII, p. 419 (1905). — 5) DRESER, Arch. exp. Pathol., Bd. XXXII, p. 456 (1893). — 6) PAUL u. KRÖNIG, Zeitschr. physik. Chem., Bd. XXI, p. 414 (1896); Zeitschr. Hyg., Bd. XXV, p. 1 (1897); L. SABBATANI, Biochem. Centr., Bd. III, Ref. 1796 (1905).

bakterien aber noch 33 Kolonien. Andere Versuche kann man in der Weise anstellen, daß man durch das Lösungsmittel (z. B. verdünnten Alkohol) die Dissoziation verschieden stark herabdrückt; auch dann gehen Giftwirkung und Dissoziation parallel. Für Verbindungen mit komplexen Ionen, die weniger Wirkung besitzen, gilt das Gesetz, daß sie um so wirksamer sind, je mehr die komplexen Ionen selbst wieder elektrolytisch dissoziiert sind. Daher fällt die toxische Wirkung von Sublimat mit steigendem Zusatz von Chlornatrium. Natürlich besteht bei allen diesen Versuchen die Vorbedingung, daß die Substanzen die Plasmahaut gleich schnell passieren können. Die Bedeutung der Ionisation für den Wirkungswert der Antiseptika haben auch SCHEURLN und SPIRO¹⁾ bestätigt. Ganz parallele Resultate haben die an Lupinenwurzeln gleichzeitig von KAHLENBERG und TRUE²⁾ angestellten Versuche ergeben. Aus denselben geht ganz klar hervor, daß bei der Hemmung des Wurzelwachstums durch Ag-, Hg-, Cu-, Ni-, Fe- und Co-Salze nur das Kation eine maßgebende Rolle spielt. So wirken alle stark dissoziierten Silbersalze bei demselben Grenzwert 1 Mol auf 204 600 Liter, alle stark dissoziierten Kupfersalze bei demselben Grenzwert 1 Mol auf 25 600 Liter hemmend. Versetzt man aber die AgNO₃-Lösung mit Cyankali, so daß komplexe Silberionen (das Anion AgCN⁻ neben K⁺-Ionen) entstehen, so sinkt der Wirkungswert so stark, daß noch die Konzentration 1 Mol: 12 800 Liter das Wurzelwachstum nicht hemmt. In ähnlicher Weise läßt sich die Wirkung von Hg-Salzen durch Zusatz alkalischer Dextrinlösung, so daß komplexe Hg-haltige Ionen entstehen, auf $\frac{1}{4}$ herabdrücken, die Wirkung von Kupfersalzen durch Zusatz von Saccharose und etwas Alkali sogar auf weniger als $\frac{1}{100}$.

Sind mehrere Kationen gleichzeitig zugegen, so kann der physiologische Effekt sowohl kleiner sein als die Wirkung eines der Kationen, als auch ein gesteigerter sein. Cu-Ionen sind in Gegenwart von Ca-Ionen beträchtlich weniger hemmend als für sich allein in Lösung; auch Mg-Ionen paralysieren die Wirkung, während das Na-Ion die Giftwirkung von Cu verstärkt. Hingegen können die Ca-Ionen auf Hg-Ionen den gleichen Einfluß nicht ausüben, sondern verstärken sogar die hemmende Reizwirkung der Hg-Ionen [TRUE und GIES³⁾]. Es handelt sich wahrscheinlich um intrazelluläre Wechselwirkungen.

Die zitierten Untersuchungen von KAHLENBERG und TRUE haben auch deutlich erwiesen, wie sehr in den meisten Fällen die chemische Reizwirkung der Säuren auf das Wachstum (Keimwurzel von *Lupinus albus*) von dem H-Ion bestimmt wird. Der Grenzwert für die Wachstumshemmung liegt für die meisten starken Säuren bei einer Konzentration von 1 Mol in 6400 Litern; dies gilt für HCl, HNO₃, BrH, H₂SO₄, KHSO₄, H₃PO₄, CO₂H₂, Fumarsäure, o-Nitrobenzoesäure, Monochloressigsäure, Benzoesäure und Salizylsäure und Weinsäure. Sind Säuren weniger dissoziiert, so ist die Konzentration stärker zu nehmen. In einzelnen Fällen, wie bei Chromsäure, Blausäure, kommt noch die

1) SCHEURLN u. SPIRO, Chem. Centr., 1897, Bd. I, p. 505. — 2) L. KAHLENBERG u. R. H. TRUE, Journ. Amer. Medic. Associat., 1896, 18. July, Bol. Gaz., Vol. XXII, p. 81 (1896). Zu diesem Thema ferner F. K. CAMERON u. J. F. BREAZALE, Journ. Physic. Chem., Vol. VIII, p. 1 u. 131 (1904); J. LOEB, Pflüg. Arch., Bd. CI, p. 340 (1904). Über Ionenwirkungen sodann J. LOEB, Pflüg. Arch., Bd. LXIX, p. 1; Bd. LXXI, p. 457 (1898); A. P. MATHEWS, Amer. Journ. Physiol., Bd. XI, p. 455 (1904). — 3) R. TRUE u. W. GIES, Bull. Torrey Botan. Club, Vol. XXX, p. 390 (1903).

toxische Wirkung des Anion hinzu. Daß unter Umständen aber die unzersetzten Säuremolekel stärker wirksam sind, als die Ionen, wurde bereits erwähnt. PAUL und KRÖNIG (l. c.) sowie HEALD¹⁾ haben ebenfalls die toxische Wirkung der Wasserstoffionen experimentell erwiesen. Übereinstimmende Erfahrungen ergaben sich hinsichtlich der sauren Alkalisalze [KAHLENBERG und AUSTIN²⁾].

Übrigens ist die Resistenz der Pflanzen gegen die schädlichen Wirkungen der H-Ionen recht verschieden. Die Bakterien pflegen meist gegen saure Reaktion nicht sehr widerstandsfähig zu sein, wie schon lange bekannt ist. LINGELSHEIM³⁾ zeigte bereits, daß der Aciditätsgrad und nicht die Art der Säure hierbei die höchste Bedeutung hat. Die antiseptisch wirkenden Säurequantitäten wurden für verschiedene Bakterien von SIEBER⁴⁾ bestimmt; $\frac{1}{2}$ -proz. Salzsäure hemmt die meisten Formen. SCHLÜTER⁵⁾ fand eine Reihe von Formen auf schwachsaurem Substrate, z. B. *Prodigiosus* auf 0,1-proz. Milchsäure, noch wohlgeheimend. Auch der *Diphtheriebacillus* gedeiht nach COBBETT⁶⁾ in saurem Substrat, und ebenso nach TURRÓ⁷⁾ Eiterstreptokokken. Besondere Aufmerksamkeit erregte die Beobachtung, daß das Wachstum der Tuberkelbacillen durch saure Reaktion des Substrates begünstigt wird [PROSKAUER und BECK, JOCHMANN, SCHWEINITZ und DORSET⁸⁾]. „Säurefeste Bacillen“ wurden aber in neuerer Zeit noch mehrfach unter den saprophytischen Formen entdeckt. MOELLER isolierte solche von Phleumhalmen, sie sind aber auch sonst in Heu, Gras, Getreidekörnern, von Ackererde nachweisbar [HERR⁹⁾]; von verschiedenen Forschern wurden sie auch in Butter, Käse, Milch nachgewiesen [RABINOWITSCH, SCHÜTZ¹⁰⁾], und es mögen solche Bacillen öfter für Tuberkelbacillen gehalten worden sein. Übrigens produzieren ja viele Bakterien, wie schon die Milchsäure- und Buttersäuregärer zeigen, ziemlich stark Säure in ihrem Stoffwechsel, und Säureproduktion ist auch sonst keine seltene Erscheinung bei Bakterien, welche bei Kohlenhydratnahrung oft begünstigt zu sein scheint¹¹⁾.

Über die Wirkung von Säuren auf Saccharomyceten und Oidien haben FERMI und POMPONI und besonders WEHMER¹²⁾ Mitteilungen gemacht. Schimmelpilze vertragen noch 1-proz. Phosphorsäure, ohne Wachstumshemmung zu zeigen.

Algen sind gegen verdünnte Säuren allgemein recht empfindlich. MIGULA¹³⁾ gibt an, daß *Spirogyra orbicularis* Kütz. schon durch 0,05 Proz. freie H_3PO_4 getötet wird. Sehr kleine Säuremengen stimulieren das Längenwachstum dieser Alge, stören aber bereits den Zellteilungs-

1) HEALD, Bot. Gaz., Vol. XXII, p. 125 (1896). — 2) L. KAHLENBERG u. R. M. AUSTIN, Journ. Physic. Chem., Vol. IV, p. 553 (1900). — 3) v. LINGELSHEIM, Zeitschr. Hyg., Bd. VIII, p. 201. — 4) N. SIEBER, Journ. prakt. Chem., Bd. XIX, p. 433 (1879). Paranaecium: T. O. W. BARRAT, Proc. Roy. Soc. Lond., 1904, 10. Aug. — 5) G. SCHLÜTER, Centr. Bakt., Bd. XI, p. 589 (1892). — 6) L. COBBETT, Ann. Inst. Pasteur, Tome XI, p. 251 (1897). — 7) R. TURRÓ, Centr. Bakt., Bd. XVII, p. 865 (1895). — 8) PROSKAUER u. BECK, Zeitschr. Hyg., Bd. XVIII, p. 128 (1894); G. JOCHMANN, Hyg. Rundsch., Bd. XI, p. 3 (1901); E. DE SCHWEINITZ u. DORSET, Un. Stat. Dep. of Agriculture Bull., 1896. — 9) F. HERR, Zeitschr. Hyg., Bd. XXXVIII, p. 201 (1901); PEREKALIN, Centr. Bakt. (II), Bd. XIV, p. 225 (1905). — 10) E. SCHÜTZ, Landw. Jahrb., Bd. XXX, p. 224 (1901). — 11) Über Säurebildung bei Bakterien u. a. F. v. SOMMARUGA, Zeitschr. Hyg., Bd. XV, p. 291 (1893); ROLLY, Arch. Hyg., Bd. XLI, p. 406 (1902); A. CAPALDI u. PROSKAUER, Zeitschr. Hyg., Bd. XXIII, p. 452 (1896). — 12) Cl. FERMI u. POMPONI, Centr. Bakt. (II), Bd. II, p. 574 (1896). Ferner bez. Hefe, WEHMER, Zeitschr. Spiritusindustr., 1901, No. 14. — 13) W. MIGULA, Dissert. Breslau, 1889.

vorgang. Bringt man die Alge in reines Wasser zurück, so erfolgt rapide Zellteilung, bis die in dem sauren Medium abnorm verlängerten Zellen ihre normalen Dimensionen wieder angenommen haben. Für *Vaucheria* sah auch KLEBS¹⁾ völlige Hemmung des Wachstums durch 0,05 Proz. freie Säure.

Für Phanerogamen ist die günstige Wirkung schwach saurer Reaktion auf die in Wasserkultur gehaltenen Pflanzenwurzeln wohl bekannt. MAXWELL²⁾ versuchte mit Zusatz verschieden starker Zitronensäurelösungen in Topfkulturen die Resistenz der Pflanzen gegen Säuren zu prüfen. Schon $\frac{1}{50}$ -proz. Säure bedingte in den meisten Fällen hemmende Wirkungen, $\frac{1}{10}$ -proz. Lösung war nicht wesentlich toxischer. Eine merkwürdig hohe Widerstandsfähigkeit bewies die Perlhirse, der selbst Begießen mit 1-proz. Zitronensäure wenig anhaben konnte. Die Pflanzen zeigten einen Wachstumsstillstand, doch war derselbe nur vorübergehend, und die Hirse wuchs später, an den Säuregehalt gewöhnt, ziemlich rasch heran. Als abgeschlossen kann man diese Versuche noch nicht ansehen. Droseratentakelzellen vertragen nach DARWIN³⁾ noch 0,23 Proz. Weinsäure oder Zitronensäure, sind jedoch gegen viele andere Säuren empfindlicher.

Die Giftwirkung der Laugen ist, wie PAUL und KRÖNIG (l. c.) gezeigt haben, durch die Konzentration der OH-Ionen ebenso bestimmt, wie die Säurewirkung durch das H-Ion, und äquivalente Lösungen starker Basen dürfen in hinreichend starker Verdünnung als gleich wirksam angesehen werden. PAUL und KRÖNIG ließen, um die Abhängigkeit der Alkaliwirkung von der elektrolytischen Dissoziation der Base zu zeigen, eine Lösung von 1 Mol jeder Base in 1 Liter $8\frac{1}{4}$ Stunden lang auf Bakterien einwirken, wuschen die Bakterien aus, und legten von ihnen Plattenkulturen an. Es gingen auf bei Anwendung von KOH 31 Kolonien, von NaOH 33 Kolonien, von LiOH 44 Kolonien und von Ammoniak äußerst zahlreiche Kolonien. Es geht also auch hier Dissoziation und Giftwirkung parallel.

Die Resistenz der verschiedenen Organismen gegen die Wirkung von OH-Ionen ist sehr verschieden, und es gibt Pflanzen, welche gegen OH-Ionen empfindlicher sind, als gegen H-Ionen, und solche, welche das entgegengesetzte Verhalten zeigen. Zu den letzteren gehören z. B. die Bakterien. KITASATO⁴⁾ sah Typhusbacillen noch in 0,1 Proz. KOH wachsen, aber nicht mehr in 0,14 Proz. KOH; die letztere Konzentration tötet Choleravibrionen noch nicht, sondern erst 0,18 Proz. Alkalikarbonat wird nach LIBORIUS⁵⁾ bis 0,5 Proz. vertragen, von typhi aber bis 0,8 Proz., von cholerae asiaticae bis 1 Proz. K_2CO_3 . Fernere Angaben finden sich noch bei HESSE⁶⁾ und DEELEMANN⁷⁾. DEELEMANN fand gewöhnlich zwischen einem Zusatz von 0,34—1,7 Proz. Normal-NaOH oder 0,39—1,95 Proz. Normal- Na_2CO_3 das Wachstumsoptimum; aber einige Bakterien ertrugen bis 5,85 Proz. Zusatz Na_2CO_3 . Heiße Sodalösung ist aber nach neueren Erfahrungen von SIMON und KURPJUWEIT⁸⁾ ein treffliches Abtötungsmittel für verschiedene Bakterien,

1) G. KLEBS, Beding. d. Fortpflanz. (1896), p. 68. Über Algen vgl. auch LOEW, Giftwirkungen, p. 33. — 2) W. MAXWELL, Landw. Versuchstat., Bd. L, p. 325 (1898). — 3) CH. DARWIN, Insektenfress. Pflanzen (1876), p. 175. — 4) KITASATO, Zeitschr. Hyg., Bd. III, p. 418. — 5) LIBORIUS, ibid., Bd. II; PFUHL, ibid., Bd. VI, p. 97; Bd. VII, p. 363; Bd. XII, p. 509. Auch LOEW, l. c. bezügl. Algen. — 6) W. HESSE, ibid., Bd. XV, p. 183 (1894). — 7) M. DEELEMANN, Arb. kais. Gesundheitsamt, Bd. XIII, Heft 3 (1897). — 8) SIMON, Biochem. Centr., 1903, Ref. No. 1793; Zeitschr. Hyg., Bd. XLIII, Heft 2; KURPJUWEIT, ibid. (1903).

welches, zu 5 Proz. 1 Stunde lang angewendet, sicher wirkt. Kalkhydrat scheint nach LIBORIUS (l. c.) spezielle Giftwirkungen zu entfalten, die nicht allein von der OH-Ionenkonzentration abhängen; $\text{Ca}(\text{OH})_2$ war auf typhi und Choleravibrionen viel toxischer, als die Ätzalkalien. Aus den Untersuchungen von BLUMENTHAL¹⁾ geht deutlich hervor, welchen außerordentlichen Einfluß auf den ganzen Gang des Stoffwechsels ein Alkaligehalt des Substrates bei Bakterien entfaltet und speziell die Bildung von Indol, H_2S , Methylmerkaptan auf Eiweißsubstrat bei Fäulnisbakterien wird sehr merklich durch die alkalische Reaktion des Substrates quantitativ beeinflusst. Übrigens produzieren Bakterien auch Alkali, wie schon aus der NH_3 -Entwicklung bei Eiweißfäulnis, der steigenden Alkaleszenz bei der Kalisalpeterzerersetzung durch denitrifikatorische Bakterien zu entnehmen ist.

Die Widerstandsfähigkeit von Saccharomyceten und Oidien gegen Hydroxylionen wird durch einige Angaben von FERMI und POMPONI illustriert. Schimmelpilze werden leicht durch alkalische Reaktion ihres Mediums gehemmt.

Das Wachstum von *Vaucheria* wird nach KLEBS durch 0,1-proz. Kaliumkarbonatlösung noch nicht unterdrückt, während noch die 20mal verdünntere Pottaschelösung die Zoosporenbildung bereits hemmt. Da LOEW im stark alkalischen Wasser des Owens Lake in Nordamerika mit 2,5-proz. Sodagehalt noch viele Tiere und Schimmelpilze in Lebensfähigkeit sah, ist zu vermuten, daß hohe Anpassungen an alkalische Medien vorkommen, über welche Untersuchungen noch erwünscht wären.

Für Phanerogamen und Algen läßt sich das Eindringen von sehr verdünnten Alkalien in das Innere der Zellen sehr leicht durch die von CH. DARWIN sowie von LOEW und BOKORNY entdeckte „Proteosomenbildung“ oder „Aggregation“ nachweisen. Gewöhnlich tritt zugleich mit diesem intrazellulären Ausfüllungsphänomen, eine wenn auch leichte und vorübergehende, Hemmung des Wachstums durch das verdünnte Alkali ein. Alle diese Wirkungen gehen, wenn durch Einlegen in reines Wasser für die Möglichkeit einer exosmotischen Abgabe des Alkali gesorgt wurde, wieder zurück, ohne bleibende Alterationen zu hinterlassen. Über die Wirkung verdünnter Alkalien auf das Wachstum von Maiswurzeln hat neuerdings F. LOEW²⁾ Mitteilungen gemacht. KAHLENBERG und TRUE gewannen ihre Ergebnisse an Lupinenwurzeln.

Über die praktisch wichtigen Schädigungen der Vegetation durch Sodastaub und Ammoniakgas sind die Angaben von BÖMER, HASELHOFF und KÖNIG³⁾ zu vergleichen. Die Salze von Lithium und Caesium entfalten nach NAKAMURA⁴⁾ auf das Wachstum von Phanerogamen eine leicht stimulierende Wirkung.

Die relative Giftigkeit reiner Metalle im Kontakt mit Wasser auf Phanerogamenwurzeln wurde von COPELAND und KAHLENBERG⁵⁾ näher untersucht. Die relative Toxizität stimmt gut überein mit der Stellung der Metalle in der von NEUMANN⁶⁾ bestimmten Reihenfolge hinsichtlich ihres Potentials im Vergleich zum Wasserstoff. Die Reihe ist: Magnesium,

1) F. BLUMENTHAL, Zeitschr. klin. Med., Bd. XXVIII, p. 222 (1895). — 2) FRED A. LOEW, Science, Tome XVIII, p. 305 (1903). — 3) BÖMER, HASELHOFF u. KÖNIG, Landw. Jahrb., Bd. XXI, p. 407 (1892). — 4) M. NAKAMURA, Bull. Coll. Agricult. Tokyo, Vol. VI, p. 153 (1904). — 5) COPELAND u. KAHLENBERG, Transact. Wisconsin Acad. Sci., Vol. XII, p. 454 (1899). Für Bakterien einige Versuche von BOLTON, Internat. med. Mag., 1894. — 6) NEUMANN, Zeitschr. physikal. Chem., Bd. XIV, p. 193 (1894).

Aluminium, Mangan, Zink, Kadmium, Thallium, Eisen, Kobalt, Nickel; Blei, Wasserstoff, Wismut, Arsen, Antimon, Zinn, Kupfer, Quecksilber, Silber, Palladium, Platin, Gold. Bis zu Quecksilber waren alle Metalle, mit Ausnahme von Aluminium, Zinn, vielleicht auch Magnesium, schädlich, und, mit Ausnahme von Mangan und Wismut, während der Versuchsdauer toxisch. Quecksilber und Silber waren manchmal schädlich, Palladium, Platin und Gold schienen nie schädliche Wirkungen zu entfalten.

Die Spekulationen über Beziehungen zwischen Giftwirkung und Atomgewicht der Elemente haben zu brauchbaren wissenschaftlichen Schlüssen kaum geführt. Eine Zusammenstellung dessen, was sich hierüber sagen läßt, hat z. B. SIGMUND¹⁾ geliefert.

An Erklärungsversuchen für das Zustandekommen der Wirkung von Metallgiften fehlt es nicht. SCHULTZ suchte deren Ursachen in der Herbeiführung von Oxydations- und Reduktionsprozessen in den Zellen. O. LOEW²⁾ denkt sich, daß die Metalle auf die Amidgruppe oder Karboxylgruppe der Aminosäuren einwirken, und stellt die Schwermetalle zu seiner Gruppe der durch Salzbildung wirkenden Gifte. KUNKEL³⁾ meint, die Wirkung der toxischen Schwermetalle dürfte auf eine Bindung der aufbauenden Proteinstoffe zurückzuführen sein. Aber auch auf eine Anwendung der neueren Erfahrungen über die Wirkung von mehrwertigen Ionen auf kolloidale Lösungen, sowie an katalytische Effekte darf man wohl verschiedenfach denken. Jede der angeführten Ansichten dürfte teilweise tatsächlich begründet sein, doch sind wir noch weit entfernt davon, die Tragweite aller Eventualitäten abschätzen zu können, und den Grundstein zu einer allgemeineren zutreffenden Anschauung legen zu dürfen. Die Einblicke, welche wir bisher in die Rolle der Salzionen im Leben der Zelle erhalten haben, bedingen es, daß wir das normale Leben als einen Komplex von Vorgängen anzusehen haben, welcher nur bei Anwesenheit gewisser Ionenmischungen ungestört aufrecht erhalten bleibt und alsbald Gleichgewichtsstörungen durch vorübergehende oder dauernde chemische Reizerfolge erfährt, sobald diese Mischung eine hinreichend große Veränderung erleidet. Solche Veränderungen können nun eben sowohl durch Zusätze wie durch Weglassung bestimmter Ionen erfolgen, und sowohl Zusätze wie Wegfall hängen in ihrer Wirkung von der jeweils vorhandenen Mischung ab, so daß derselbe Reizerfolg nicht unter allen Verhältnissen eintreten muß. Auf botanischem Gebiete sind diese Verhältnisse noch leider viel zu wenig erforscht, doch besteht kein Zweifel, daß die von LOEB⁴⁾ für tierische Objekte gefundenen Erscheinungen weithin geltenden biologischen Gesetzmäßigkeiten entsprechen. LOEBs Untersuchungen nahmen von der Wirkung der Kationen ihren Ausgangspunkt, und zwar zunächst von der Tatsache, daß eine dem Seewasser isosmotische Kochsalzlösung toxische Eigenschaften für verschiedene Tiere hat. Das zum ungestörten Leben nötige Ionengleichgewicht ist in NaCl sofort hergestellt, wenn man etwas Ca-Ionen zufügt; eine größere Dosis Ca wirkt wiederum toxisch. Das Ca wirkt aber auch auf K-, Li-, NH₄-Lösungen entgiftend, und man kann das Ca wiederum durch verschiedene zweiwertige Kationen ersetzen. Selbst Zinksulfat und Blei-Ionen entgiften die Alkalisalzlösungen.

1) W. SIGMUND, Programm Staatsrealschule Karolinental, 1902. — 2) O. LOEW, Giftwirkungen (1893), p. 35. — 3) KUNKEL, Handbuch d. Toxikol., 1890, p. 118. — 4) J. LOEB, Pflüg. Arch., Bd. LXXXVIII, p. 68 (1901); LOEB u. W. J. GIES, *ibid.*, Bd. XCIII, p. 246 (1902); LOEB, *ibid.*, Bd. XCVII, p. 394 (1903); A. MOORE, Amer. Journ. Physiol., Vol. IV, p. 386 (1900).

und zwar kann 1 Mol ZnSO_4 1000 Mol NaCl entgiften, während hingegen 50 Mol NaCl nötig sind, um 1 Mol ZnSO_4 zu paralysieren. Das Hg - und Cu -Ion zeigt wegen seiner spezifischen Giftwirkung diese antitoxischen Eigenschaften nicht. Nachdem es LOEB bereits aufgefallen war, daß nur zweiwertige Ionen, also Ionen mit der doppelten elektrischen Ladung, auf die einwertigen Ionen antitoxisch wirken, versuchte er dreiwertige Ionen (Al , Cr) anzuwenden; in der Tat sind auch diese, wenn sie in Spuren zugefügt werden, antitoxisch. Nichtleiter hingegen entfalten nie eine entgiftende Wirkung. GALEOTTI¹⁾ fand, daß die toxische Wirkung kolloidaler Cu -Lösung auf *Spirogyra* durch NaCl aufgehoben wird: ein Fall, welcher wahrscheinlich ebenfalls unter diese „Ionen-gleichgewichte“ zählt. Für die Giftwirkungen der einwertigen Ionen auf Protisten und ihre Unterscheidung von osmotischen Störungen sind auch die Untersuchungen von GOLDBERGER²⁾ wichtig. Es braucht nicht weiter hervor gehoben werden, wie lehrreich diese Erfahrungen sind, und wie viel sie an neuen Ausblicken liefern. So muß jetzt die Frage aufgeworfen werden, ob nicht die Lithiumsalze, welche von NOBBE, GAUNERSDORFER, RICHARDS, FEODOROLF³⁾ und anderen Forschern verschiedentlich giftig wirksam gefunden wurden, durch mehrwertige Ionen in passender Konzentration entgiftet werden können. Das Gleiche gilt vom Rubidium, bei dem BENECKE⁴⁾ für *Aspergillus* ungünstigen Einfluß beobachtete, und LOEW⁵⁾ für Phanerogamen in sehr kleinen Mengen eine stimulierende Wirkung auf das Wachstum fand, ebensowohl für das nach BENECKE noch giftigere Caesium. Der Einfluß der Anionen verschiedener Na-Salze wurde von LOEB durch die Herabminderung der elektrischen Erregbarkeit von Froschmuskeln verglichen; das dreiwertige Anion der Zitronensäure war am giftigsten, dann folgte das SO_4 -Ion, dann das einwertige Anion der Essigsäure.

Wie sind nun diese eigenartigen Verhältnisse chemisch aufzufassen? Man neigt sich gegenwärtig mit Recht allgemein der Ansicht zu, daß man berechtigt sei, eine Parallele mit der Ausflockung von feinen Suspensionen und Kolloiden durch mehrwertige Ionen zu ziehen. Nachdem BODLÄNDER⁶⁾ gezeigt hatte, daß Kaolinaufschwemmungen durch Elektrolyte sedimentiert werden, Nichtelektrolyte aber wirkungslos sind, wies HARDY⁷⁾ in ausführlicher Weise nach, wie die Stärke der elektrischen Ionenladung die Wirksamkeit der Elektrolyte auf die Ausflockung von Kolloiden bestimmt. Mastixemulsion besteht aus Teilchen, welche bei Durchleitung des elektrischen Stromes zur Anode wandern, somit negativ geladen sind. Wenn man diese Suspension durch verdünnte Säuren ausflockt, so beobachtet man für alle Säuren einen Grenzwert, welcher einem bestimmten Konzentrationsgrad an H -Ionen entspricht, womit also bewiesen wird, daß die negativ geladenen Mastixeteilchen durch das elektropositive H^+ -Ion ausgefällt werden. Verwendet man nun aber ein Kolloid mit elektropositiv geladenen Teilchen, wie kolloi-

1) G. GALEOTTI, *Biolog. Centr.*, Bd. XXI, p. 321 (1901). — 2) H. GOLDBERGER, *Zeitschr. Biolog.*, Bd. XI, III, p. 503 (1902). — 3) NOBBE, *Landw. Versuchstat.*, Bd. XIII, p. 374 (1871); J. GAUNERSDORFER, *ibid.*, Bd. XXXIV, p. 171 (1887); RICHARDS, *Jahrb. wiss. Bot.*, Bd. XXX, p. 665 (1897); FEODOROLF, *Just bot. Jahresber.*, 1898, Bd. I, p. 53 (Bakterien). — 4) W. BENECKE, *Jahrb. wiss. Bot.*, Bd. XXVIII, p. 508 (1895). — 5) O. LOEW, *Bull. Coll. Agricult. Tokyo*, Vol. V, p. 461 (1903). — 6) BODLÄNDER, *Chem. Centr.*, 1893, Bd. II, p. 905; BREDIG, *Zeitschr. angew. Chem.*, 1898, p. 951. — 7) HARDY, *Journ. of Physiol.*, Vol. XXIV, p. 301 (1899); *Zeitschr. physikal. Chem.*, Bd. XXXIII, p. 385 (1900).

dales Eisenhydroxyd, so ist das Verhalten gegen Säuren ein ganz anderes; man findet, daß es gar nicht auf die Menge des Kations (H^+) ankommt, sondern daß die Säuren mit mehrwertigem Anion, am stärksten das dreiwertige Citronensäure-Anion, dann die zweiwertigen Anionen der Oxalsäure, Schwefelsäure, am besten wirken, während die einwertigen Anionen der starken Mineralsäuren am wenigsten wirksam sind. Dies sind nach HARDYS Feststellungen unzweifelhaft allgemeingültige gesetzmäßige Beziehungen, die auf die Verhältnisse der Ionen zu den Zellkolloiden anzuwenden in der Tat ungemein nahe liegt. Die Eiweißsubstanzen, die als Zellkolloide die bedeutsamste Rolle spielen, können wegen ihrer amphoter-elektrischen Eigenschaften sowohl als elektronegative wie als elektropositive Kolloide auftreten, und es finden daher sowohl Kationen als Anionen als fallende Agentien ein Feld für ihre Wirksamkeit. BREDIG¹⁾ hat mit Recht diese Neutralisation der elektrischen Ladungen an der Oberfläche der Kolloidpartikel mit kapillarelektrischen Erscheinungen („LIPPMANN-Phänomen“) verglichen. Die Oberflächenspannung der Kolloidpartikel ist im Momente des elektrischen Spannungsausgleiches maximal, mithin die Berührungsfläche der Partikel mit der umgebenden Flüssigkeit am kleinsten, und daher die Bedingungen zur Abscheidung der Partikel am günstigsten. Bei der Wirkung der Ionen spielt übrigens auch die Wanderungsgeschwindigkeit mit, und das schneller wandernde OH -Ion der $NaOH$ flockt das positiv geladene Fe_2O_3 -Kolloid leichter aus als das Cl -Ion im Kochsalz. Der Befund von LOEB, daß zur Entgiftung mehrwertiger Ionen durch ein einwertiges eine größere Substanzmenge nötig ist, als zur Entgiftung eiwertiger Ionen durch ein mehrwertiges, ist ebenfalls leicht verständlich, wenn man annimmt, daß die Größe der elektrischen Ladung der Ionen maßgebend ist. Zweiwertige Kationen durch eine kleine Menge eines dreiwertigen zu paralysieren, ist jedoch bisher nicht gelungen.

Die in Rede stehenden Verhältnisse betreffen demnach außer der physiologischen und toxikologischen Rolle der einwertigen Ionen (H , OH , Kaligruppe), besonders auch die zweiwertigen Ionen der Gruppen Ca , Sr , Ba , Mg , Zn , deren toxikologische Wirkungen sich wahrscheinlich durch strenge Durchführung des von LOEB angebahnten Prinzips, daß die toxischen Wirkungen zum großen Teil (außer spezifischen Ionenwirkungen) auf Störungen des physiologischen Ionengewichts zurückzuführen seien, besser verstehen lassen werden. Die widersprechenden Angaben über schädliche Einflüsse und Indifferenz dieser zweiwertigen Ionen in den Versuchen verschiedener Forscher beruhen wahrscheinlich vielfach nur auf der Herstellung ungleichartiger Ionenmischungen. Hierher zählen die Kontroversen über die Rolle des Strontiums in den Arbeiten von HASELHOFF, SUZUKI, O. LOEW, BRUCH²⁾, desgleichen die so verschiedenen Ergebnisse, welche mit Magnesiumsalzen unter differenten Bedingungen erzielt worden sind; auch in Hinblick auf das Baryum stimmen die Autoren nicht ganz überein. Manche zweiwertigen Kationen

1) BREDIG, Anorgan. Fermente (1901), p. 16. Vgl. auch die schöne Darstellung dieser Verhältnisse bei HÖBER, Physikal. Chem. d. Zelle (1902), p. 161. — 2) HASELHOFF, Landw. Jahrb., Bd. XXII, p. 851 (1893); SUZUKI, Bull. Agric. Coll. Tokyo, Vol. IV, p. 69 (1900); O. LOEW, Landw. Jahrb., Bd. XXXII, p. 509 (1904); P. BRUCH, *ibid.*, p. 517. Früher NÄGELI, Untersuch. üb. die nied. Pilze (1882), p. 73; MOLISCH, Wien. Akad., Bd. CIII (I), p. 568 (1894); die in Kap. LXV (p. 847) zitierten Arbeiten v. BENECKE. Ferner H. COUPIN, Compt. rend., Tome CXXX, p. 791 (1900); O. LOEW, l. c., p. 118; HASELHOFF, Landw. Jahrb., 1895, p. 962 (Baryum).

wirken wohl auch leicht spezifisch giftig. Dies ist selbst für den Kalk nicht ausgeschlossen. Die Giftwirkung des Ca bei Tieren wurde von DELOGU¹⁾ näher studiert; für Bakterien sind Angaben von ALOY und BARDIER²⁾ vorhanden. Die Wirkungen des Ätzkalkes auf keimende Samen hat WINDISCH³⁾ untersucht; bei letzterem ist natürlich die Wirkung des OH-Ions, Ca-Ions, und zwar als spezifisch wirkende Agentien und als durch ihre elektrische Ladung wirkende Faktoren in späteren Untersuchungen noch gesondert zu prüfen. Aber auch die Wechselwirkungen mit dem zweiwertigen Zink-Ion gehören nach den erwähnten Feststellungen von LOEB hierher. BAUMANN⁴⁾ fand 1 mg Zink pro Liter noch für die verschiedensten Pflanzen unschädlich, bei der 5-fachen Konzentration (ZnSO_4) gingen aber schon einige der untersuchten Gewächse zugrunde, die Coniferen vertrugen aber selbst 10 mg ohne Schaden. Die Giftwirkungen des Zn-Ions auf Bakterien unterzog DIENERT⁵⁾ einem näheren Studium. Das Beryllium ist noch sehr wenig toxikologisch bekannt, ebenso ist das Kadmium noch zu untersuchen⁶⁾. Die meisten der anderen Kationen sind in ihren chemischen Reizwirkungen noch so wenig erforscht, und es läßt sich von Erklärungsversuchen für ihre Wirkungen auf exakter Basis so wenig berichten, daß eine kurze Aufzählung der wichtigsten Tatsachen ohne Kommentar mit Literaturangaben hier genügen mag.

Aluminium: Versuche über Hemmung des Bakterienwachstums durch Al-Salze gab AUFRECHT⁷⁾. Die übrigen Erdmetalle sind physiologisch in ihren Wirkungen fast ganz unbekannt. Nur mit Cer-Verbindungen haben DROSSBACH⁸⁾ für Bakterien und BOKORNY⁹⁾ für einige Algen Versuche ausgeführt. Cero- und Ceri-Verbindungen sind für Mikroben ziemlich stark toxisch, für Algen hingegen nur schwache Gifte. Yttrium, Erbium, Lanthan, Praseodym und Neodym verhalten sich ähnlich. Aso¹⁰⁾ hat mit Phanerogamen Versuche mit Ceri-Sulfat ohne ausgesprochenes Ergebnis angestellt. Die Kationen der Eisengruppe pflegen in sehr kleinen Konzentrationen als Wachstumsreiz zu wirken, wie in den vorausgegangenen Darlegungen oft genug gezeigt worden ist. Etwas größere Konzentrationen erzeugen leicht Wachstumshemmungen. Solche sind für Eisen unter anderem von A. MAYER¹¹⁾ beschrieben. Das komplexe eisenhaltige Anion im Ferrocyanalkalium kann nach SUZUKI¹²⁾ in wässriger Nährlösung von den grünen Phanerogamen nicht als Eisenquelle zur Verhütung der Chlorose dienen; in Topfkulturen aber, woselbst es im Bodensubstrat gespalten wird, scheint es die Chlorose aufzuheben. Immerhin hemmt es auch nach KNOP¹³⁾ älteren Erfahrungen das Wachstum

1) G. DELOGU, Biochem. Centr., 1903, Ref. No. 332. — 2) J. ALOY u. BARDIER, *ibid.*, No. 129. — 3) R. WINDISCH, Landw. Versuchstat., Bd. LIV, p. 283 (1901). Über die Wirkung von Kalksalzen vgl. H. COUPIN, *Compt. rend.*, Tome CXXX, p. 791 (1900); H. DEETJEN, Berl. klin. Wochenschr., 1904, No. 16. — 4) A. BAUMANN, *ibid.*, Bd. XXXI, p. 1 (1884); NOBBE, BÄSSLER u. WILL, *ibid.*, Bd. XXX, Heft 5 u. 6 (1884). Auch KÖNIG, Biedermanns Centr., 1879, p. 564. — 5) F. DIENERT, *Compt. rend.*, Tome CXXXVI, p. 707 (1903). — 6) Über Kadmiumwirkungen: MOLISCH, Sitz.-Ber. Wien. Akad., 1893, Bd. I, p. 572; KNOP, l. c. (1885). — 7) AUFRECHT, Bot. Centr., Bd. LXXXVII, p. 113 (1901). Für Phanerogamen: Y. YAMANO, Bull. Coll. Agric. Tokyo, Vol. VI, p. 429 (1905). — 8) DROSSBACH, Centr. Bakt. (I), Bd. XXI, p. 57 (1898). — 9) BOKORNY, Chem.-Ztg., Bd. XVIII, p. 89 (1894). — 10) K. Aso, Bull. Coll. Agric. Tokyo, Vol. VI, p. 143 (1904). — 11) A. MAYER, Journ. f. Landwirtsch., Bd. XL, p. 19 (1892). Ferner GRIFFITHS, Chem. Centr., 1884, No. 6, 26; für FeSO_4 schon EINHOF, Ann. de chim., Tome LV, p. 309 (1805). — 12) S. SUZUKI, Bull. Agric. Coll. Tokyo, Vol. V, p. 203, 517 (1903). — 13) KNOP, Ber. sächs. Ges. Leipzig, Bd. XXXV, p. 39 (1885).

in größeren Dosen. LOEW und KOZAI¹⁾ beobachteten bei *Prodigiosus*, nicht aber bei anderen Bakterien eine stimulierende Wirkung sehr kleiner Dosen von Ferrocyan. Die Reizwirkungen, welche das Wachstum von Phanerogamen durch kleine Konzentrationen von Mn-Ionen erfährt, hat LOEW in Gemeinschaft mit SAWA, ASO und NAGAOKA²⁾ überzeugend dargetan. Seiner Hypothese, daß die Mn-Salze durch Förderung der Oxydaseneffekte wirken, indem die Oxydasen die Bestimmung haben, schädliche Stoffwechselprodukte „Ermüdungsstoffe“ aus dem Wege zu räumen, vermag ich mich allerdings aus mehreren Gründen nicht anzuschließen. Daß das Nickel-Ion schon in kleinen Konzentrationen sehr giftig wirkt, hat sich allgemein ergeben. Für Phanerogamen sind Wasserkulturversuche von HASELHOFF³⁾ vorhanden. Für Pilze wurden die einschlägigen Erfahrungen bereits diskutiert. Auch das Kobalt wirkt nach HASELHOFF⁴⁾ schon in sehr kleinen Gaben recht schädlich. Die stimulierenden Wirkungen kleiner Ni- oder Co-Salzmengen auf das Wachstum von Phanerogamen sind nach NAKAMURA⁵⁾ unbedeutend. Über die Wirkungen von Chromverbindungen hat besonders COUPIN⁶⁾ eingehend berichtet. Bei den Metallen der Eisengruppe treten die speziellen Giftwirkungen der Ionen aber noch viel mehr in den Hintergrund als wie bei den zweiwertigen Kationen aus der Kupfergruppe. Wie toxisch das Cu-Ion selbst ist, geht schon aus den vielen oben angeführten Befunden hervor. Hinzugefügt sei, daß COUPIN⁷⁾ für Getreidepflänzchen in Wasserkultur letalen Effekt konstatierte, als er für je 100 ccm Nährlösung hinzufügte 0,004875 g CuBr₂, 0,00050 CuCl₂, 0,005555 CuSO₄, 0,005714 Cu-Acetat oder 0,006102 Cu(NO₃)₂. Hier tritt der ausschlaggebende Einfluß des Kations genügend deutlich hervor. Auch die Resistenz von Pilzen, in erster Linie von *Penicillium*-arten, gegen Kupferwirkung wurde in ihrer Bedeutung bereits eingehend gewürdigt⁸⁾. Die stimulierende Wirkung kleiner Cu-Dosen auf *Aspergillus* hat RENARD⁹⁾ als „Chemauxesis“ beschrieben. Nach HATTORI¹⁰⁾ wirken am meisten auf das Wachstum von *Aspergillus* und *Penicillium* stimulierend Dosen von 0,004 Proz. respektive 0,008 Proz. CuSO₄. Praktisch haben die Kupferwirkungen eine besondere Bedeutung erlangt, seit MILLARDET¹¹⁾ in einem Besprengen der Blätter verschiedener Kulturpflanzen mit einer Mischung von Kupfervitriol und Ätzkalk (120 Liter Wasser, 8 kg CuSO₄, 15 kg Kalk) ein Mittel zur erfolgreichen Bekämpfung zahlreicher gefährlicher parasitischer Pilze aufgefunden hat. Gegenwärtig wird die

- 1) O. LOEW u. Y. KOZAI, Bull. Coll. Agric. Tokyo, Vol. V, p. 137 (1903). — 2) O. LOEW, Flora, Bd. XCI, p. 264 (1902); LOEW u. SAWA, Bull. Coll. Agric. Tokyo, Vol. V, p. 161 (1902); ASO, ibid., p. 177; NAGAOKA, ibid., p. 467. In diesen Arbeiten ist auch die frühere Lit. zitiert; O. LOEW, ibid., Vol. VI, p. 161 (1904); J. GÖSSL, Beihefte Bot. Centr., Bd. XVIII (1), p. 119 (1904). — 3) E. HASELHOFF, Landw. Jahrb., Bd. XXII, p. 862 (1893). — 4) HASELHOFF, ibid., Bd. XXIV, p. 959 (1895). — 5) M. NAKAMURA, Bull. Coll. Agric. Tokyo, Vol. VI, p. 147 (1904). — 6) H. COUPIN, Compt. rend., Tome CXXVII, p. 977 (1898); Pozzi-Escot, Chem. Centr., 1904, Bd. II, p. 350. — 7) COUPIN, ibid., p. 400. Über toxische und letale Cu-Dosis auch MIYAJIMA, Just bot. Jahresber., 1898, Bd. II, p. 187. — 8) Über *Penicillium* in konzentrierten Kupfersalzlösungen vgl. J. SACCARDO, Just bot. Jahresber., 1896, Bd. I, p. 262; DE SEYNES, Bull. soc. bot. France, 1895, Tome I, p. 451; TRABUT, ibid., Tome XLII, p. 1 (1895); R. DUBOIS, Compt. rend., Tome CXI, p. 635 (1890). — 9) LE RENARD, Journ. de Bot., Vol. XVI, p. 97 (1902). — 10) H. HATTORI, Journ. Coll. Sci. Imp. Univ. Tokyo, Vol. XV, P. 3, p. 371 (1901); Bot. Centr., Bd. LXXX, p. 171 (1899). — 11) MILLARDET u. GAYON, Just bot. Jahresber., 1886, Bd. I, p. 81. Über die Verwertung der Bordeauxbrühe vgl. den trefflichen Aufsatz von R. ADERHOLD, Jahresber. Vereinig. angew. Botan., Bd. I, p. 12 (1903).

„Bordeauxbrühe“ meist viel verdünnter angewendet: 2 kg CuSO_4 , 2 kg gebrannter Kalk auf 100 Liter Wasser. Über die Art der Wirkung wurden die verschiedenartigsten theoretischen Ansichten geäußert. Bei der außerordentlich großen Wirksamkeit des Cu-Ions möchte ich mit MILLARDET bereits die sehr geringen Mengen von $\text{Cu}(\text{OH})_2$, welche aus der Bordeauxbrühe in dem etwas CO_2 -haltigen Regen- oder Tauwasser in Lösung gehen können, für hinreichend erklären, um die fungizide Wirkung durch Aufnahme von Cu in die Pilzsporen, besonders in den ersten Stadien deren Keimung herbeizuführen¹⁾. Auch mag die von CLARK²⁾ zuerst begründete Meinung, daß sehr geringe Mengen aus den Pilzzellen und den Blättern selbst exosmosierende Substanzen durch Bildung komplexer Ionen $\text{Cu}(\text{OH})_2$ lösen, einigermaßen zutreffen, da BAIN³⁾ konstatierte, daß Spirogyrafäden in den Wassertropfen von Cu bespritzten Blättern abstarben. Wenigstens für die Aufnahme des Cu in die Blätter lassen sich die Belege beibringen, was in der Tat von TSCHIRCH, PICHI, POLLACCI⁴⁾ nachgewiesen wurde; es fehlt allerdings nicht an Forschern, welchen, wie FRANK und KRÜGER⁵⁾, die Auffindung von Cu in den Blattzellen mißlang. Die auffallende Kräftigung der Blattentwicklung nach Cu-Darreichung, der höhere Chlorophyllgehalt sind wohl allen Forschern aufgefallen; BAYER⁶⁾ fand die Palissadenzellen gekupfelter Blätter länger und schmaler, das Schwammparenchym mit kleineren Interzellularen versehen. Augenscheinlich handelt es sich um chemische Reizerfolge durch die Cu-Darreichung. Daß der geringe Eisengehalt der Handelswaren von CuSO_4 und $\text{Ca}(\text{OH})_2$ hierbei in Betracht kommt, als hauptsächlicher Faktor⁷⁾, ist eine wenig wahrscheinliche und nicht kritisch genug belegte Vermutung. Die von RUMM⁸⁾ aufgestellte Hypothese eines ohne Cu-Aufnahme zustandekommenden chemotaktischen Reizes, und die noch phantastischeren Ansichten von ZUCKER⁹⁾ sind gänzlich haltlos. Übrigens hat LAURENT¹⁰⁾ nachgewiesen, daß eine Immunisierung durch irgend eine innere Cu-Wirkung gegen die parasitischen Pilze nicht stattfindet, sondern nur die direkte Cu-Aufnahme eine Rolle spielen kann. Es werden ferner zur Bekämpfung der Ustilagoarten die Getreidekörner mit CuSO_4 -Lösung behandelt. DEMOUSSY¹¹⁾ fand, daß diese Methode die Keimung in keiner Weise schädigt. Die Erfahrungen über Kupferbehandlung der Blätter haben auch die Cu-Aufnahme durch die Wurzeln aus dem Boden in den Vordergrund allgemeineren Interesses gerückt. Kupferhaltige Abwässer schaden den Kulturen und Wiesen nach mehrfachen Beobachtungen¹²⁾ unter Umständen

1) Vgl. auch W. RUHLAND, Arbeit. biol. Abt. kais. Gesundheitsamt, 1904, Bd. IV, p. 157. Die Versuche von RUMM (Beitr. wiss. Bot., Bd. I, p. 81) können wohl kaum die Unwirksamkeit der Cu-Brühe auf Uredineensporen hinreichend sicher beweisen, ebensowenig auch die Versuche von FRANK u. KRÜGER. — 2) CLARK, Bot. Gaz., 1902, p. 26. — 3) S. BAIN, Bull. Agric. Exp. Stat. Tennessee, Vol. XII, p. 21 (1902). — 4) A. TSCHIRCH, Das Kupfer, 1893; P. PICHI, Nuov. giorn. bot. Ital., Vol. XXIII, p. 361 (1891); E. POLLACCI, Just bot. Jahresber., 1888, Bd. I, p. 14; SESTINI, ibid., 1893, Bd. I, p. 296. — 5) B. FRANK u. KRÜGER, Ber. bot. Ges., 1894, Heft 1. — 6) BAYER, Pflanzenphysiol. Bedeutung d. Cu, Königsberg 1902. Über die anatom. Änderungen auch FRANK, Biederm. Centr., Bd. XXIII, p. 759 (1894). — 7) Hierüber besonders R. ADERHOLD, Centr. Bakt. (II), Bd. V, p. 257 (1899). — 8) C. RUMM, Ber. bot. Ges., Bd. XI, p. 79, 445 (1893). — 9) A. ZUCKER, Apothek.-Ztg., Bd. XLII, p. 378 (1897). Die interessanten Ausführungen von R. SCHANDER, Landw. Jahrb., 1904, Bd. XXXIII, p. 517 treffen kaum den Kernpunkt der Frage. — 10) E. LAURENT, Compt. rend., Tome CXXXV, p. 1040 (1902). — 11) E. DEMOUSSY, Ann. agronom., 1901, p. 257. — 12) Vgl. hierzu E. HASELHOFF, Landw. Jahrb., Bd. XXI, p. 263 (1892); K. B. LEHMANN, München. med. Wochenschr., Bd. XLIX, p. 340 (1902).

beträchtlich. Für *Vitis* wurden wegen der großen praktischen Bedeutung einige besondere Arbeiten über die Aufnahme des Cu aus dem Boden ausgeführt¹⁾. Bei größeren Konzentrationen treten schon am Wurzelsystem selbst Wachstumshemmungen zutage. Zu untersuchen wäre noch, ob (wie einige Beobachtungen vermuten lassen) unter Umständen, ähnlich wie es PULST bei *Penicillium* nachwies, die Wurzeln das Kupfer nicht oder nur sehr wenig aufnehmen. SLOWTZOFF²⁾ hat gezeigt, daß die Cu-Speicherung in der Tierleber auf Bildung von Nuklein-Cu-Verbindungen beruht. Möglicherweise spielen ähnliche Dinge bei der Cu-Aufnahme der Pflanzen mit, was noch zu untersuchen wäre. Cu in Zellkernen nachzuweisen, ist bisher nicht gelungen.

Über die Gifteinwirkungen von Blei haben NOBBE³⁾ und KNOP⁴⁾ berichtet. Sie sind jedenfalls viel geringer als diejenigen des Kupfers. Hingegen ist das Hg-Ion, wie bekannt, äußerst giftig. Quecksilberdampf wirkt schon in großen Verdünnungen toxisch, worüber DAFERT⁵⁾ in neuerer Zeit experimentelle Untersuchungen angestellt hat. Quecksilberchlorid hemmt nach STEVENS die Keimung von Pilzsporen schon bei $\frac{1}{25600}$ normal, doch nicht bei allen Pilzen mit demselben Grenzwerte. Nach HARRINGTON und WALKER⁶⁾ differieren aber auch die Bakterienarten, selbst verschiedene Kulturen derselben Art in ihrem toxischen Grenzwert für Sublimat. KRÖNIG und PAUL⁷⁾ haben, wie schon erwähnt, gezeigt, wie die Hg-Salze nach Maßgabe ihres Dissoziationsgrades wirken, und daß man durch Zusatz eines Neutralsalzes, welches dasselbe Anion wie das Hg-Salz enthält, sowohl die Dissoziation wie die Giftwirkung herabdrückt. Diese Regel soll allerdings nach CLARK⁸⁾ bei sehr geringem NaCl-Zusatz zu HgCl₂-Lösung nicht gelten, sondern es soll eine Steigerung der Giftwirkung stattfinden. Das Silber-Ion ist ebenfalls außerordentlich wirksam. Nach JOUSSET⁹⁾ soll das Wachstum von *Aspergillus niger* bereits durch AgNO₃ in einer Verdünnung von 1 zu 10 Milliarden hemmend wirken. Auch das Thallium-Ion ist, wie KNOP l. c. fand, sehr giftig.

Über die toxischen Eigenschaften einer Reihe von Edelmetallen hat COUPIN¹⁰⁾ berichtet (Gold, Platin, Palladium), ferner auch über Uranwirkungen. Daß Uranverbindungen giftig sind, hat sodann O. LOEW¹¹⁾ nachgewiesen; in sehr kleinen Konzentrationen scheint Uranylнитrat stimulierende Wirkung auf das Wachstum zu entfalten. KNOP¹²⁾ hatte keinen Effekt von Urananreicherung gesehen; hingegen wohl Giftwirkungen durch molybdänsaure Salze und durch Phosphor-Wolframsäure, Verbindungen, die bekanntlich Eiweißstoffe intensiv fällen. Thorium- und Zirkoniumverbindungen haben relativ wenig giftige Eigenschaften. DROSSBACH¹³⁾ sah hierdurch erst in höheren Konzentrationen Hemmung von Bakterienwachstum eintreten; BOKORNY¹⁴⁾ bezeichnet Thoriumverbindungen als für

1) Vgl. VIALA, Rev. viticulture, 1894, No. 3; BERLESE u. SOSTEGNI, Bot. Centr., Bd. LXIII, p. 270 (1895); BAYER, l. c. Für andere Pflanzen: R. OTTO, Zeitschr. Pflanzenkrankh., Bd. III, Heft 6, p. 322 (1893); TSCHIRCH, Zeitschr. österr. Apothek.-Ver., Bd. XLVIII, p. 831 (1894). — 2) B. SLOWTZOFF, Hofmeisters Beitr. chem. Physiol., Bd. II, p. 307 (1902). — 3) NOBBE, BÄSSLER u. WILH., Landw. Versuchstat., Bd. XXX, p. 381 (1884). — 4) KNOP, l. c. (1885). — 5) F. DAFERT, Zeitschr. landw. Versuchswes. Österr., 1901, p. 1. Alte Angaben schon bei DEIMAN, PAATS, TROOSTWICK, Ann. de Chim., Tome XXII, p. 123 (1797). — 6) HARRINGTON u. WALKER, Biochem. Centr., 1903, Ref. No. 1867. — 7) B. KRÖNIG u. TH. PAUL, Zeitschr. Hyg., Bd. XXIII, p. 1 (1897). — 8) J. F. CLARK, Journ. phys. Chem., Vol. V, p. 289 (1901). — 9) P. JOUSSET, Compt. rend. soc. biol., Tome LV, p. 942 (1903). — 10) COUPIN, ibid., Tome LIII, p. 489, 509, 534, 541, 569 (1901). — 11) O. LOEW, Bull. Agric. Coll. Tokyo, Vol. V, p. 173 (1903). — 12) KNOP, l. c. (1885). — 13) G. P. DROSSBACH, Centr. Bakt. (I), Bd. XXI, p. 57 (1898). — 14) TH. BOKORNY, Chem.-Ztg., Bd. XVIII, p. 89 (1894).

Algen überhaupt ungiftig, sah aber auch durch wolframsaures Natron keine starken toxischen Effekte auftreten. Thoriumnitrat fand übrigens auch ASO¹⁾ für Phanerogamen höchstens von geringer stimulierender Wirkung auf das Wachstum. Über die Reizwirkungen durch die Kationen des Zinns und seiner Verwandten fehlen eingehendere Beobachtungen. Für Vanadinverbindungen wurden schon von KNOP Giftwirkungen festgestellt. Stimulierende Reizerfolge für das Wachstum konnten neuere Versuche von SUZUKI²⁾ für Vanadinsulfat nicht konstatieren. Für das Antimon läßt sich nachweisen, daß die dreiwertigen Sb-Kationen giftiger sind, als das Sb-haltige komplexe Anion der Antimonylweinsäure (Brechweinstein). Die Wirkung von verschiedenen Wismutsalzen auf Bakterienwachstum wurde von MAASSEN und PAWLOW³⁾ untersucht. KOCH⁴⁾ fand die bakterizide Wirkung des kolloidalen Wismutoxydes stärker, als jene des basischen Wismutnitrates.

An Wismut und Antimon schließen sich die Elemente der Arsengruppe an, welche bereits in den Anionen von Salzen erscheinen. Das Arsen selbst ist namentlich als Anion der arsenigen Säure schon lange Zeit als für pflanzliches Protoplasma toxisch und als wachstumshemmend bekannt. Nach WEHMER⁵⁾ werden Bakterien durch 1—2 Proz. Natriumarsenit in ihrem Wachstum gehemmt, jedoch nicht getötet. Auch Wachstum und Vermehrung der Hefe wird bei 1 Proz. Arsenitzusatz gehemmt; die Gärstätigkeit hingegen ist widerstandsfähiger, und selbst bei der 10-fachen As-Konzentration noch nicht ganz erloschen. Stimulierende Effekte durch kleine Arsenitdosen wurden bei *Aspergillus niger* beobachtet [ORLOWSKI⁶⁾]; dieser Pilz akkommodiert sich auch arsenhaltigem Nährsubstrat. Algen sind nach LOEWS⁷⁾ Versuchen ebenfalls gegen Arsen recht widerstandsfähig: 1 ‰ Kaliumarsenat in Brunnenwasser gelöst entfaltete in den Versuchen LOEWS keinen merklichen Effekt auf das Gedeihen von Algen. Diese Widerstandsfähigkeit war wohl an dem Zustandekommen der Ansicht BOUILLHAC⁸⁾ mitbeteiligt, daß die Arsen-säure bei Algen an Stelle der Phosphorsäure im Stoffwechsel funktionieren könne. Auf die Widerlegung dieser Hypothese wurde bereits mehrfach eingegangen. Die Einwirkung von arsenigsauren Salzen auf Samen und deren Keimung wurde von HECKEL⁹⁾ studiert. Über die Aufnahme von Arsenverbindungen durch die Wurzeln höherer Pflanzen und die hierdurch bedingten Effekte verdanken wir besonders NOBBE, BÄSSLER und WILL¹⁰⁾ eingehende Feststellungen. Es genügt, arsenig-saures Salz nur 10 Minuten lang in einer Verdünnung von 1 zu 1 Million darzureichen, um bei vielen Versuchspflanzen die schwersten Wachstumshemmungen hervorzurufen. Arsensaures Kali ist hingegen nach KNOP¹¹⁾ für Mais-Wasserkulturen noch in Konzentrationen von 50 mg pro Liter nicht schädlich. STOKLASA¹²⁾ bezeichnet als hemmenden Grenzwert für As_2O_3 $\frac{1}{100000}$ Mol pro Liter, für As_2O_5 das 100fache

1) S. Ann. 10. p. 909. — 2) S. SUZUKI, Bull. Agric. Coll. Tokyo, Vol. V, p. 513 (1903). Wirkung von Vanadinsäure auf Bakterien: BOKORNY, Chem.-Ztg., Bd. XXVIII, p. 596 (1904). — 3) W. MAASSEN u. PAWLOW, Just bot. Jahresber., 1887, Bd. I, p. 116. — 4) E. KOCH, Centr. Bakt. (I), Bd. XXXV, p. 640 (1904). — 5) C. WEHMER, Chem.-Ztg., 1899, No. 16; Zeitschr. Spiritusindustr., 1901, No. 14. — 6) S. F. ORLOWSKI, Centr. Bakt. (II), Bd. XII, p. 136 (1904). — 7) O. LOEW, Pflüg. Arch., Bd. XXXII, p. 111 (1883). — 8) R. BOUILLHAC, Compt. rend., Tome CXIX, p. 929 (1894). — 9) E. HECKEL, Compt. rend., Tome LXXX, p. 1170 (1875). — 10) NOBBE, BÄSSLER u. WILL, Landw. Versuchstat., Bd. XXX, p. 381 (1884). — 11) KNOP, I. c. (1885). — 12) STOKLASA, Zeitschr. landw. Versuchswes. Österr., Bd. I, p. 155 (1895).

dieses Wertes. Wird das Arsenit durch die Wurzeln dargereicht, so zeigen sich schon an den Wurzeln selbst die ersten Effekte der Intoxikation. Doch sollen nach STOKLASA chlorophyllhaltige Zellen in den Chloroplasten besonders leicht As-Wirkung zeigen.

Phosphor wurde in seinen Giftwirkungen bisher nur von BOKORNY¹⁾ für Algen und niedere Tiere untersucht. Als hemmend darf eine wässrige Phosphorlösung in der Konzentration von 1 : 20 000 angesehen werden: die 4fache Konzentration tötet in kurzer Zeit ab. Nach KNOP²⁾ werden auch durch unterphosphorige Säure Hemmungseffekte hervorgerufen, und diese Säure vermag für H_3PO_4 im Stoffwechsel nicht einzutreten. LOEW³⁾ hält die Metaphosphorsäure, unterphosphorige Säure und phosphorige Säure für ebenso ungiftig, wie die Orthophosphorsäure.

Unter den Stickstoffverbindungen finden sich neben den wichtigen Nährstoffen NH_4^+ und NO_3^- eine Reihe intensive Reizwirkungen auslösender Giftstoffe. Von den O-Verbindungen des Stickstoffes ist Stickoxyd eine sehr stark toxische Substanz. Das Stickstoffoxydul N_2O hingegen ist nach DETMERS⁴⁾ Erfahrungen für höhere Pflanzen nicht stark hemmend wirksam. Nach FRANKLAND⁵⁾ wird das Wachstum von Bakterien durch Stickstoffoxydul gleichfalls gehemmt, ohne daß tödliche Wirkungen in kürzerer Zeit hervortreten. Für höhere Konzentrationen von freier salpetriger Säure dürften nach den Erfahrungen von MOLISCH⁶⁾ die meisten höheren Gewächse empfindlich sein, und zwar gilt dies auch für ihre Salze. Für Hefe fand LAURENT⁷⁾ ebenfalls Nitrite schädlich. Für Algen hingegen sind nach LOEW⁸⁾ die Nitrite nicht sehr giftig; 0,1 Proz. $NaNO_2$ erwies sich für *Spirogyra* gar nicht, für Diatomeen erst nach einigen Tagen schädlich, 1 Proz. $NaNO_2$ tötet Diatomeen und Protozoen sehr rasch, während *Spirogyren* nach 3—4 Tagen Granulationserscheinungen in den Zellen zeigen. Daß für *Nitrobacter* die Nitrite als wichtigstes Mittel zur Beschaffung von Betriebsenergie fungieren, sei dem gegenübergestellt. Wahrscheinlich ist die Empfindlichkeit gegen Nitritvergiftung bei den Pflanzen verschieden groß. Doch dürften sehr kleine Nitritmengen auch Phanerogamen nicht schädigen, und manches spricht dafür, daß Spuren von Nitriten im pflanzlichen Stoffwechsel aus Nitraten hervorgehen (vgl. p. 208). Hydroxylaminsalze sind nach den Erfahrungen von V. MEYER und E. SCHULZE⁹⁾, sowie von LOEW¹⁰⁾ intensiv giftig: LOEW erklärt die Giftwirkung durch eine Wirkung auf Aldehyde. Ebenso wirkt auch Hydrazin nach LOEWs Feststellungen¹¹⁾ in seinen Salzen giftig. Von den substituierten Hydrazinen fand ich das Methylhydrazin für *Aspergillus* unter gewissen Kulturbedingungen ungiftig und ausnützlich¹²⁾; ob nun hier durch den Zusatz von Zucker ein Hydrazon entsteht oder nicht, jedenfalls ist es manchen Pflanzen, entgegen der allgemeinen Ansicht von LOEW über die Giftigkeit der Hydrazingruppe, möglich, unter Umständen Hydrazinverbindungen zu ihrer Ernährung auszunutzen. Azoisimid N_3H oder Stickstoffwasserstoffsäure ist nach LOEW¹³⁾ stark toxisch, 0,1-

1) BOKORNY, Chem.-Ztg., 1896, No. 103. — 2) W. KNOP, Ber. landw. Instit. Leipzig, 1881. — 3) O. LOEW, System d. Giftwirk., p. 125. — 4) W. DETMER, Sitz.-Ber. Jenaisch. Ges. Naturwiss., 1. Juli 1881. Auch W. SIGMUND, Jahresber. Realschule Prag, Kleinseite 1896, p. 11. — 5) P. FRANKLAND, Proc. Roy. Soc. London, Vol. XLV, p. 292 (1889). — 6) H. MOLISCH, Sitz.-Ber. Wien. Akad., Bd. XCV (1). p. 221 (1887). — 7) E. LAURENT, Ann. Inst. Pasteur, Tome IV, No. 11 (1890). — 8) O. LOEW, l. c. p. 109. — 9) V. MEYER u. E. SCHULZE, Ber. chem. Ges., Bd. XVII, No. 11 (1884). — 10) O. LOEW, Pflüg. Arch., Bd. XXXV, p. 509 (1884). Auch KNOP, l. c., 1885; LUTZ, Bot. Centr., Bd. LXXXVIII, p. 166 (1901). — 11) O. LOEW, Ber. chem. Ges., Bd. XXIII, p. 3203 (1890). — 12) CZAPEK, Hofmeister. Beitr. chem. Physiol., Bd. III, p. 48 (1903); O. LOEW, ibid., Bd. IV, p. 247 (1904). — 13) O. LOEW, System d. Giftwirk., p. 112.

proz. Lösung tötet Diatomeen und Fadenalgen langsam ab; durch 0,05-proz. Lösung werden Schimmelpilze, Hefe und Fäulnisbakterien in ihrem Wachstum gehemmt. Phanerogamen sind gegen NaN_3 noch empfindlicher als Algen. Sulfaminsäure $\text{NH}_2 \cdot \text{SO}_3\text{H}$ (Amidosulfonsäure) ist in ihren Salzen nach LOEW¹⁾ schwach toxisch. Amido-tetrazotsäure $\text{NH}_2 - \text{C} - \text{NH} - \text{NH} \cdot \text{N}$ ist nach BOKORNY²⁾ ebenfalls mäßig stark giftig.

Von Giftwirkungen des Schwefels ist der fungizide Effekt des Aufstreuens von Schwefelblumen auf Blätter, wie es zur Bekämpfung des *Oidium Tuckeri* des Weinstockes mit Erfolg vorgenommen wird, von praktischer Bedeutung. Die meist vertretene Annahme³⁾, daß hierbei die kleine, durch die langsame Oxydation des Schwefels entstehende Menge von SO_2 beteiligt ist, hat manches für sich; es kann aber auch die Möglichkeit nicht in Abrede gestellt werden, daß kleine Mengen Schwefelwasserstoff an der Wirkung Anteil haben. Schwefelpulver, in Wasser gekocht, geht zum Teil in H_2S über. Auch besitzen Eiweißsubstanzen, wie HEFFTER und HAUSMANN⁴⁾ gezeigt haben, die Fähigkeit, Schwefel zu H_2S zu reduzieren, was mit fermentativen Prozessen (Reduktasen) sicher nichts zu tun hat. Gegen Schwefelwasserstoff sind die Pflanzen sehr verschieden empfindlich; während die *Beggiatoen* und andere Bakterien relativ viel H_2S ertragen, die *Beggiatoen* sogar, wie WINOGRADSKY gezeigt hat, den H_2S als Atmungs-material benutzen (p. 412), sind schon unter den Bakterien Formen, welche leicht durch Schwefelwasserstoff geschädigt werden. Höheren Pflanzen ist H_2S sehr giftig. Ebenso ist Schwefeldioxyd ein heftiges Gift, welches aber allgemein in kleinen Konzentrationen schädigt. LIXOSSIER⁵⁾ bewies für verschiedene Hefen und Schimmelpilze, daß sehr kleine Dosen der von Wasser absorbierten schwefeligen Säure zur Tötung ausreichend sind. Am widerstandsfähigsten war der Soorpilz. Nach FERNBACHER⁶⁾ reichen zur Tötung von Brauereihefen 8 mg SO_2 pro 100 ccm meistens aus. Auch MÜLLER-THURGAU⁷⁾ hat über die Giftwirkung von SO_2 auf Hefen gearbeitet. LOEW aber fand für Wasserbakterien und Flagellaten, sowohl von schweflig-sauren Salzen wie von Thio-sulfaten, erst Konzentrationen von 1 Proz. an schädlich. Es scheint, als ob die freie schweflige Säure intensivere Wirkungen entfalten würde. Bei höheren Pflanzen sind SO_2 -Schädigungen von großer praktischer Bedeutung, da die Beschädigungen von Waldbeständen und Kulturen durch Hüttenrauch zum großen Teil durch SO_2 bedingt sind. Näher auf die Rauchsäden einzugehen, ist hier nicht der Ort⁸⁾. WIELER⁹⁾ hat die Einwirkung der gasförmigen SO_2 auf Pflanzen in sorgfältigen Versuchen eingehend einem botanischen Studium unterzogen. Als NEGAMI¹⁰⁾ in Wasserkulturen 1 Proz. Natriumsulfatlösung darreichte, konnte gar keine Schädigung beobachtet werden, weil offenbar die Oxydation zu Schwefelsäure ungestört vor sich ging. Die doppelte Konzentration hingegen bewirkte bereits vielfach Hemmungserscheinungen. Die Persulfate haben sich allgemein als Gifte erwiesen. SAWA¹¹⁾ beobachtete

1) LOEW, Journ. Coll. Scienc. Tokyo, 1896, p. 273. — 2) BOKORNY, Centr. Bakt. (II), Bd. IX, p. 932 (1902). — 3) Vgl. hierzu z. B. A. B. FRANK, Pflanzenkrankheiten (1896), Bd. II, p. 257. — 4) HEFFTER u. HAUSMANN, Hofmeist. Beitr. chem. Physiol., Bd. V, p. 213 (1904). — 5) G. LIXOSSIER, Ann. Inst. Pasteur, Tome V, p. 370 (1891). — 6) J. FERNBACHER, Chem. Centr., 1902, Bd. I, p. 488. — 7) MÜLLER-THURGAU, Centr. Bakt. (II), Bd. V, p. 788 (1899). — 8) Vgl. hierzu besonders L. HASELHOFF u. LINDAU, Die Beschädigung der Vegetation durch Rauch, Berl. 1903. HASELHOFF u. E. GÖSSEL, Ztschr. Pflanzenkrankh., Bd. XIV, p. 193 (1904). — 9) A. WIELER, Ber. bot. Ges., Bd. XX, p. 556 (1902). — 10) K. NEGAMI, Bull. Coll. Agric. Tokyo, Vol. III, p. 259 (1897). — 11) S. SAWA, ibid., Bd. IV, p. 415 (1902).

in Wasserkulturen von Cucurbita selbst durch 0,01 Proz. Kaliumpersulfat ausgeprägte Reizerfolge auf das Wachstum im Sinne einer Hemmung. Unterschwefelsäure (Dithionsäure) $H_2S_2O_6$ erzeugt nach KNOP¹⁾ ebenfalls Wachstumstörungen und kann von Pflanzen in Wasserkultur an Stelle der Schwefelsäure nicht ausgenutzt werden.

Selenige Säure wie Selensäure ist für Bakterien, Pilze, Algen und höhere Pflanzen stark giftig [KNOP, CZAPEK und WEIL, BOKORNY²⁾]. Viel weniger toxisch wurde Tellursäure und tellurige Säure gefunden. BOKORNY erklärt die Tellursäure als geradezu ungiftig für Algen.

Der Sauerstoff in seiner Modifikation O_3 als Ozon übt, wie vielfach festgestellt ist, kräftige hemmende Reizwirkungen auf das Wachstum von niederen und höheren Pflanzen aus, und tötet in geringen Konzentrationen ziemlich rasch. Für die Wirkung des Ozons auf Bakterien haben dies unter anderen SZILMAN, WYSSOKOWITSCH, RANSOME und FOULERTON³⁾ bewiesen; die hemmenden Wirkungen auf das Wachstum von Phanerogamenkeimlingen wurden von SIGMUND⁴⁾ untersucht. Stimulierende Erfolge durch kleine Ozongaben sind bisher nicht bekannt geworden. Wasserstoffperoxyd reiht sich als kräftig hemmend wirkendes Agens hier an⁵⁾. Wodurch diese Substanzen in erster Linie toxisch wirken, ist derzeit nicht sicher bekannt.

Die freien Halogene: Chlor, Jod, Brom, Fluor sind noch in außerordentlich starken Verdünnungen heftige Gifte. Schon HUMBOLDT⁶⁾ untersuchte die Einwirkung von Chlorwasser auf keimende Samen, und gab an, daß Einquellen der Samen in Chlorwasser die Keimung beschleunige; dies wurde später bestritten. NOBBE⁷⁾ zeigte, daß schon verdünntes Chlorwasser die Keimung gänzlich verhindert. Kleine Mengen von Chlorgas (die vielleicht auch beim Entstehen von Rauchschäden eine Rolle spielen) wirken in der Luft außerordentlich leicht schädlich. Ebenso leicht töten Jod- und Bromdämpfe. Reines Fluorgas ist toxikologisch kaum geprüft, wirkt aber wohl unzweifelhaft außerordentlich stark tödlich auf Organismen ein. Ob die Meinung von BLENGINI⁸⁾, daß die Keimung von Samen durch Zusatz von etwas Jod oder Brom beschleunigt würde, zutrifft, ist nicht nachuntersucht. Da jedoch sehr leicht im Licht eine Spur JH oder BrH entsteht und die Jodide wie Bromide stimulierend wirken, so ist dieses Versuchsergebnis ziemlich glaubhaft. Nach FISCHER und PROSKAUER sterben Bakterien durch 0,3 Proz. Cl in 3 Stunden, durch 0,04 Proz. Cl in 24 Stunden; durch 0,03 Proz. Brom in 2 Stunden, durch 0,002 Proz. Brom in 24 Stunden. Fast ebenso giftig wie die Elemente selbst sind wohl auch die Salze, d. h. die Anionen der unterchlorigen Säure ClO^- und unterbromigen Säure BrO^- , da aus diesen Säuren sehr leicht Cl und Br entsteht. Hingegen ist das Anion der Chlorsäure ClO_2^- so gut wie ungiftig, und die Anwendung des chlorsauren Kali als Antiseptikum

1) W. KNOP, Ber. landw. Instit. Leipzig, 1881. — 2) KNOP, l. c., 1885; CZAPEK u. WEIL, Arch. exper. Pathol. (1893); TH. BOKORNY, Chem.-Ztg., 1893, p. 1598; 1894, p. 89; SCHEURLÉN, Zeitschr. Hyg., Bd. XXXIII, p. 135 (1900); A. KLETT, ibid., p. 137; B. GOSIO, Atti Accad. Lincei (5), Vol. XIII, I, p. 422 u. 642 (1904). — 3) J. SZILMAN, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. IV, p. 350 (1880); WYSSOKOWITSCH, Koch Jahresber. Gärungsorganism., 1890, p. 45; Chem. Centr., 1891, Bd. I, p. 37; A. RANSOME u. FOULERTON, Centr. Bakt. (1), Bd. XXIX, p. 900 (1901). — 4) W. SIGMUND, Programm Staatsrealschule Prag Kleinseite 1896, Centr. Bakt. (II), Bd. XIV, p. 400 (1905). — 5) Vgl. KÜSTER, Arch. Hyg., Bd. LI (1904). — 6) A. v. HUMBOLDT, Aphorismen a. d. chem. Physiologie, p. 65 (1794). — 7) NOBBE, Handb. d. Samenkunde, p. 256 (1876). Vgl. jedoch R. SPATSCHEIL, Österr. bot. Zeitschr., 1904, No. 9. — 8) BLENGINI, Journ. pharm. chim., Tome XXV, p. 28 (1839).

entbehrt jeder wissenschaftlich begründeten Basis. Von der Bromsäure gilt vielleicht Ähnliches. Jodtrichlorid ist nach RIEDEL¹⁾ ein kräftiges Antiseptikum in 0,1-proz. Lösung. Auch die Perchlorate, d. h. das Anion ClO_4^- , sowie die Perjodate (Anion JO_4^-) sind sehr giftig, was praktisch wichtig ist, da der Chilisalpeter bisweilen schädliche Wirkungen durch seinen Gehalt an Perchlorat enthalten kann [SJOLLEMA, MAERCKER, KRÜGER²⁾]; 1 Proz. Perchloratgehalt im Salpeter soll jedoch noch nicht schädliche Wirkungen haben. KRÜGER hat einige charakteristische Krankheitssymptome für die Perchloratvergiftung bei Getreidepflanzen beobachtet. Am meisten sind die Wirkungen der halogenwasserstoffsäuren Salze, also des Cl, Br, J, Fl als Anionen studiert worden. Daß Bromkali und Jodkali Wasserkulturpflanzen schädigen, fand schon 1869 KNOP³⁾. In neuerer Zeit wurden stimulierende Reizerfolge auf das Wachstum von höheren Pflanzen durch kleine Dosen von J-, Br- und Fluorionen sichergestellt [MAZÉ⁴⁾, SUZUKI⁵⁾]. Es genügt schon, die gequellten Samen für 10 Minuten in 1-proz. NaJ oder NaBr-Lösung einzulegen, um den Erfolg hervorzurufen. Algen und Infusorien ist ionisiertes Jod und Brom nach LOEW (l. c.) ziemlich wenig schädlich; sie vertragen 0,5 Proz. KJ ohne sichtbaren Effekt; Schimmel- und Sproßpilze sogar 1 Proz. KJ, wovon Phanerogamen schon stark gehemmt werden. J^- ist schädlicher als Br^- . Ob Seepflanzen gegen Jodide und Bromide weniger empfindlich sind, als Süßwasser- und Landpflanzen, wäre noch zu prüfen. Während das Chlorion viel seltener Giftwirkungen entfaltet, ist das Fluorion schon in geringen Konzentrationen imstande, starke chemische Reizerfolge auf das Wachstum auszuüben. Nach EFFRONT⁶⁾ vermag Natriumfluorid das Wachstum von Milchsäure bildenden Bakterien noch in einer Verdünnung von 1:100 000 zu hemmen, und selbst freie Fluorwasserstoffsäure ist 10—20mal stärker wirksam als Chlorwasserstoffsäure, infolge der spezifischen Giftwirkung des Fl-Ions. Durch 0,1 Proz. Natriumfluorid dürften wohl die meisten Bakterien abgetötet werden⁷⁾. Nach BOKORNY⁸⁾ werden die Alkalifluoride in der Wirkung durch MgFl und FeFl_3 noch übertroffen. Bei Hefe kann man, wie EFFRONT⁹⁾ zeigte, eine Gewöhnung an Fluorid durch allmähliche Steigerung der Dosis erreichen, desgleichen auch bei Milchsäuregärungs- und Buttersäuregärungsbakterien. Hefen vertragen schließlich 1 g FlNa pro Liter, etwa 6mal so viel, als die sonst hemmende Dosis. Für Algen beobachtete Oxo¹⁰⁾ Wachstumsstimulation durch 0,00003 Proz. NaFl. Daß bei Phanerogamen analoge Reizerfolge durch sehr kleine NaFl-Mengen erzielbar sind, hat Aso¹¹⁾ gezeigt. Auch das Anion der Kieselfluorwasserstoffsäure wirkt, wie ver-

1) O. RIEDEL, Arb. kais. Gesundheitsamt, Bd. II, p. 466 (1887). — 2) SJOLLEMA, Chem.-Ztg., 1896, No. 101; MAERCKER, Illustr. landw. Ztg., 1897, No. 46, J. KRÜGER u. BERJU, Centr. Bakt. (II), Bd. IV, p. 675 (1898). — 3) KNOP, Ber. sächs. Ges. Leipzig, 1869; VOELKER, Journ. Roy. Agric. Soc. London, 1900. — 4) P. MAZÉ, Chem. Centr., 1902, Bd. II, p. 1147. — 5) S. SUZUKI, Bull. Agric. Coll. Tokyo, Vol. V, p. 199; SUZUKI u. Aso, ibid., p. 473 (1903); K. Aso, ibid., Vol. VI, p. 139 (1904); Aso u. SUZUKI, ibid., p. 160. — 6) J. EFFRONT, Bull. soc. chim. (3), Tome IV, p. 337. — 7) Über Fluoridwirkung auf Bakterien: O. HEWELKE, Deutsche med. Wochenschr., 1890, p. 477; H. TAPPEINER, Arch. exp. Pathol., Bd. XXVII, p. 108 (1890); BOKORNY, Chem. Centr., 1903, Bd. I, p. 656. — 8) BOKORNY, Zeitschr. Spiritusindustr., 1897, 1. April. — 9) EFFRONT, Compt. rend., Tome CXVIII, p. 1420 (1894); E. SOREL, ibid., p. 253; EFFRONT, ibid., Tome CXIX, p. 169 (1894). — 10) Oxo, Journ. Coll. Science Tokyo, Vol. XIII (1900). — 11) K. Aso, Bull. Agric. Coll. Tokyo, Vol. V, p. 187 (1902). Über NaFl-Wirkungen ferner O. LOEW, Flora 1893, p. 330.

schiedene Forscher¹⁾ beobachteten, ziemlich stark giftig auf niedere und höhere Pflanzen. LOEW sah Algen und Blätter von *Elodea*, *Vallisneria*, *Trapa natans* in 0,2-proz. Natriumfluorid binnen 24 Stunden absterben; der Zellkern von *Spirogyra* zeigte sich in $\frac{1}{2}$ Proz. NaFl bereits nach einer Stunde sichtlich verändert.

Von den Verbindungen des Bors sind kaum andere als die gewöhnlichen borsäuren Salze (Tetraborate) mit dem Anion $B_4O_7^{--}$ — toxiologisch genauer bekannt. PELIGOT, HOTTER, MOREL²⁾ und andere Forscher haben gezeigt, daß schon verdünnte Boraxlösungen hemmende Reizerfolge auf das Wachstum von Phanerogamen entfalten, und freie Borsäure wird bekanntlich in 3—5-proz. Lösungen als gutes Antiseptikum zur Verhinderung des Bakterienwachstums viel verwendet. Nach NAKAMURA³⁾ wirken sehr kleine Boraxmengen deutlich stimulierend auf das Wachstum von höheren Pflanzen. Boromannitsäure ist, wie KAHLENBERG und TRUE (l. c.) zeigten, erheblich weniger giftig wie Borsäure, und man setzt daher durch Zufügen von Mannit die Borsäurewirkung bedeutend herab. Auch die Kieselsäure in ihren Salzen hat, wie RAULIN und spätere Forscher fanden, und wie bereits erwähnt worden ist, die Eigenschaften eines stimulierenden Reizmittels. Hemmungen durch Siliciumverbindungen sind aber wohl noch nirgends sichergestellt worden.

§ 8.

Fortsetzung: Wachstumsreize durch Kohlenstoffverbindungen.

Da auch hier im bisherigen Stand der Forschung allgemeinere biochemische Gesichtspunkte sich erst sehr spärlich geltend machen lassen, muß ich mich wie im vorigen Paragraphen auf eine Registrierung der bekannten Einzel Tatsachen beschränken.

Kohlenoxyd ist verschiedenfach als wachstumshemmendes Agens sichergestellt worden. Für die Keimung von Samen bewies dies schon CLAUDE BERNARD, der jedoch viel niedrigere Grenzwerte für die Hemmung angibt, als LIROSSIER⁴⁾; dem letztgenannten Forscher zufolge hemmt ein Zusatz von 50 Proz. CO deutlich: das Wachstum ist aber selbst in einer Atmosphäre von 79 Proz. CO + 21 Proz. O₂ noch nicht aufgehoben. FRANKLAND⁵⁾ stellte hemmende Wirkungen von CO auch für das Wachstum von Bakterien (*Pyocyaneus*, *Cholerae*) fest.

Die Wirkungen des Kohlenstoffdioxids auf das Wachstum niederer und höherer Pflanzen wurden seit SAUSSURE von sehr zahlreichen Forschern untersucht. Das vorhandene Material wurde jüngst von CHAPIN⁶⁾ zusammenfassend dargestellt und durch neue Versuche ergänzt, so daß auf diese Arbeit bezüglich der meisten Details verwiesen werden kann. Für die Bakterien ist, wie FRAENKEL⁷⁾ zeigte, CO₂ kein indifferentes Gas, und es werden, obschon es Formen gibt, welche in reiner Kohlen-

1) Literatur: FAKTOR, Chem. Centr., 1889, Bd. I; VIGUERAT, Centr. Bakt., Bd. V, p. 584; W. THOMPSON, Chem. News, Vol. LVI, p. 132 (1887); BERENS, Chem. Centr., 1889, Bd. I, p. 226, K. Aso, Bull. Agric. Coll. Tokyo, Vol. V, p. 197 (1902). — 2) E. PELIGOT, Compt. rend., Tome LXXXIII, p. 686 (1876); KNÓP, l. c., 1885; MOREL, Compt. rend., Tome CXIV, p. 131 (1892). — 3) M. NAKAMURA, Bull. Agric. Coll. Tokyo, Vol. V, p. 509 (1903). — 4) LIROSSIER, Compt. rend., Tome CVIII, p. 820 (1889). — 5) P. FRANKLAND, Zeitschr. Hyg., Bd. VI, p. 13 (1889). — 6) CHAPIN, Flora 1902, Erg.-Bd. p. 348. Dort die wichtigste Lit. — 7) C. FRAENKEL, Zeitschr. Hyg., Bd. V, p. 332 (1888); FRANKLAND, l. c.

säure ebenso gut wie in Luft wachsen, manche Mikroben durch größere Zusätze von CO_2 sehr im Wachstum gehemmt; darunter gehören selbst obligate Anaeroben. Andere Bakterien entwickeln sich nur bei höherer Temperatur in CO_2 -Atmosphäre, noch andere schließlich, wie viele pathogene Arten, werden durch CO_2 abgetötet. Schimmelpilzsporen keimen nach CHAPIN und früheren Autoren in CO_2 -Atmosphäre (60–90 Proz. CO_2) nicht aus, ohne getötet zu werden. Die Wachstumshemmung bei Pilzhypphen kann bei *Mucor* schon in einer Atmosphäre mit 33 Proz. CO_2 erfolgen, für *Penicillium* aber sind 80 Proz. CO_2 nötig. Die Sporenproduktion ist gegen CO_2 -reiche Luft etwas empfindlicher als das Längenwachstum. Phanerogamenwurzeln werden bereits durch 5 Proz. CO_2 im Wachstum gehemmt, und durch 25–30 Proz. CO_2 völlig zum Wachstumstillstand gebracht. Für die Keimlingshypokotyle von *Sinapis* und *Trifolium* liegt die Reizschwelle für die Wachstumshemmung bei 15 Proz. CO_2 . CHAPIN gelang es übrigens nachzuweisen, daß kleine CO_2 -Mengen wahrscheinlich als Stimulus für das Längenwachstum wirken, indem der maximale Zuwachs bei 1–2 Proz. CO_2 für höhere Pflanzen gefunden wurde. Daß die Schlafstellung vieler Blätter durch eine „Auto-narkose mit CO_2 “ bedingt ist, wie DUBOIS¹⁾ meint, ist eine völlig unbewiesene Hypothese.

Die sehr giftige Wirkung der Blausäure auf Pflanzen wurde schon 1827 durch GÖPPERT²⁾ eingehend dargelegt und seitdem oft studiert. TOWNSEND³⁾ fand, daß eingequellte Samen schon durch geringe Mengen von Cyanwasserstoff bleibend ihre Keimkraft verlieren, während man die Keimung und das Wachstum der jungen Pflanzen beschleunigen kann, indem man Cyanwasserstoffgas auf trockene Samen einwirken läßt und vor dem Einquellen die CNH -Einwirkung abbricht. Nach SCHÄER⁴⁾ hemmt CNH in einer Konzentration von 1 : 2000 die Keimung ohne zu töten. LOEW sah Algen in 0,1-proz. Blausäure längere Zeit am Leben bleiben. Das Protoplasma der *Drosera*-tentakel stirbt nach DARWIN in CNH 1 : 430 ab. Differenzen in der Empfindlichkeit sind also offenbar bei den verschiedenen pflanzlichen Organismen vorhanden. CALMELS gibt an, daß das Homologon der Blausäure $\left(\text{N} \begin{smallmatrix} \text{C} \\ \text{H} \end{smallmatrix} \right)$: das Methyl-

isocyanid $\text{N} \begin{smallmatrix} \text{C} \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$, noch giftiger sei als erstere. Auch das Dicyan soll nach LOEW und TSUKAMOTO⁵⁾ stärker auf Pflanzen und niedere Tiere einwirken als Blausäure. Über die Angriffsweise der Blausäure im Organismus läßt sich eine abgeschlossene Theorie noch nicht geben. Da Blausäure auf viele Enzyme hemmend einwirkt, mag man an Wirkungen auf Zellenzyme denken. Allgemeine Untersuchungen über Effekte der Blausäure auf kolloide Eiweißsubstanzen und andere Zellkolloide fehlen noch, obwohl solche Wirkungen gleichfalls denkbar sind. Für den Mechanismus der Wirkung (Oberflächenveränderung der Kolloide) kann die Vergiftung des BREIDIGSchen Platinsols durch CN -Ionen als Paradigma dienen. LOEW nimmt an, daß die Blausäure auf Aldehydgruppen, das Dicyan auf Amidgruppen durch Substitution einwirkt.

1) R. DUBOIS, Compt. rend. soc. biolog., Tome LIII, p. 956 (1901). — 2) GÖPPERT, De acidi hydrocyan. vi in plant., 1827. — 3) TOWNSEND, Bot. Gaz., Vol. XXXI, p. 241 (1890). — 4) E. SCHÄER, Chem. Centr., 1885, p. 826. — 5) O. LOEW u. TSUKAMOTO, Chem. Centr., 1894, Bd. 41, p. 159; Bot. Centr., Bd. LXI, p. 343 (1895).

Die komplexen Cyanid-Ionen sind viel weniger toxisch, z. B. Ferro- und Ferrieyanwasserstoffsäure, ebenso die Rhodanate. Daß Rhodan- ammonium im Ackerboden auf die Kulturen schädlich wirkt, wurde mehrfach gezeigt [KÖNIG, KRAUCH, KLIEN¹⁾]. Daß, wie FERNBACH²⁾ angibt, bei Darreichung von Ammoniumrhodanat *Aspergillus niger* keine Konidien ausbildet, kann auch ich bestätigen. Nitroprussidnatrium ist nur schwach toxisch³⁾. Schwefelkohlenstoff ist in Gasform eine sehr toxische Substanz. Nach BOKORNY⁴⁾ können auch Holzpflanzen durch CS₂-Gegenwart im Boden geschädigt werden.

Von den Kohlenwasserstoffen der Paraffinreihe ist an chemischen Reizerfolgen nur eine einzige Tatsache bekannt geworden, nämlich die bereits oben erwähnte Beschleunigung der Sporenkeimung von *Aspergillus flavus* durch Wasser, welches in Berührung mit Paraffin gestanden war [DUGGAR⁵⁾]. Bei *Phycomyces* und *Penicillium* war diese merkwürdige Erscheinung nicht aufzufinden.

Daß die Halogenderivate der Paraffinkohlenwasserstoffe eine außerordentlich starke Wirkung als chemische Reize auf Organismen zu entfalten pflegen, ist eine wichtige und bekannte Tatsache. Die Wirkung nimmt mit der Menge des substituierenden Halogens zu; so bilden Methylchlorid, Bichlormethan, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff eine Reihe mit aufsteigender Wirkung. Mit Chloroform sind weitaus die meisten Versuche vorgenommen; Wachstum von Bakterien und Schimmelpilzen läßt sich durch Chloroformatmosphäre dauernd verhindern, wovon seit MUNTZ (1874) bei Versuchen über Enzymwirkungen, bei Autolysen, der ausgiebigste Gebrauch gemacht wird. POTTER⁶⁾, welcher angibt, daß Bakterien durch Chloroform im Wachstum nicht gehemmt werden, dürfte wohl Täuschungen unterlegen sein. Phanerogamenwurzeln werden durch eine auf das 10fache verdünnte gesättigte wässrige Chloroformlösung in ihrem Wachstum völlig sistiert, aber nicht getötet. Schon wenig stärkere Konzentrationen wirken letal und viel schwächere bereits merklich hemmend. Daß auch ruhende Samen durch Chloroform getötet werden können, wurde durch SCHMID⁷⁾ bewiesen. Die Widerstandsfähigkeit mancher Samen gegen Chloroform beruht nach diesem Autor nur auf der Undurchlässigkeit der Samenschale. Wird die letztere beseitigt, so tötet Chloroform auch solche Objekte. Auf die Abkürzung der Ruheperiode und die Beschleunigung des Austreibens der Knospen übt Chloroform nach den Feststellungen von JOHANNSEN⁸⁾ dieselbe Wirkung der Narkose aus, wie es vom Äther im folgenden geschildert wird. Von den übrigen Halogenkohlenwasserstoffen ist insbesondere das Jodoform als ein das Wachstum von Mikroben aufhebendes Agens praktisch viel benutzt. Über Bromäthyl, Bromoform sind eingehendere Versuche bei Pflanzen kaum vorgenommen worden. Methylenfluorid wurde in seiner Giftwirkung auf Bakterien von CHABRIÉ⁹⁾ studiert. Die Wirkungsart des Chloroforms und seiner Verwandten auf das Protoplasma ist noch

1) J. KÖNIG, Just bot. Jahresber., 1884, Bd. I. p. 57; KRAUCH, Bot. Centr., Bd. XII, p. 130 (1882); KLIEN, Just bot. Jahresber., 1886, Bd. I, p. 81. — 2) A. FERNBACH, Compt. rend., Tome CXXXV, p. 51 (1902). — 3) R. BAHADUR, Coll. Agric. Tokyo, Vol. VI, p. 177 (1904). — 4) BOKORNY, Pharm. Post, Bd. XXXVI, p. 281 (1903). — 5) B. M. DUGGAR, Bot. Gaz., Vol. XXXI, p. 38 (1901). — 6) POTTER, Ann. of Bot., Vol. XVIII, p. 132 (1904). — 7) B. SCHMID, Ber. bot. Ges., Bd. XIX, p. 71 (1901); COUPIN, Compt. rend., Tome CXXIX, p. 561 (1899). — 8) W. JOHANNSEN, Bot. Centr., Bd. LXVIII, p. 337 (1896). Ätherverfahren B. Frühreiben. Jena 1900; Naturwiss. Wochenschr., 1902, No. 9—10. — 9) C. CHABRIÉ, Compt. rend., Tome CXI, p. 738.

völlig dunkel. Seine hohe Löslichkeit in Fetten, Lecithin befähigt es, im Sinne der von OVERTON begründeten Theorie der Narkose sehr rasch in die Zelle einzudringen und sich allenthalben zu verteilen; wie es aber nun Veränderungen im Protoplasma setzt, und welcher Art die Alterationen sind, bleibt unbestimmt.

Äther wirkt ganz analog, wie die Halogenkohlenwasserstoffe, und übertrifft die meisten derselben noch an Wirksamkeit. Vom Äther sind stimulierende Reizerfolge auf das Wachstum vielfach bekannt und eingehend studiert. JOHANNSEN (l. c.) hat nachgewiesen, daß der Reifungsprozeß von Samen nach Beendigung einer vorübergehenden leichten Ätherisierung von Zweigen in Winterruhe eine sehr beschleunigte Entwicklung von Blüten und Blättern erhält, eine Wirkung, welche beim Treiben von Flieder bereits im großen praktisch ausgenutzt wird. Man gibt etwa 0,2 ccm Äther pro Liter Luftraum durch zwei bis drei Tage hindurch.

Die Alkylsulfone, wozu auf den Tierorganismus wirksame Stoffe, wie Sulfonal (Acetondiäthylsulfon: $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \diagdown \text{C} \diagup \text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{CH}_3 \diagup \text{C} \diagdown \text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$, Trional, Tetronal zählen, rufen nach LOEW bei Algen kaum einen Effekt hervor.

Die einwertigen Alkohole zeigen sämtlich starke physiologische Wirkungen, welche vom Äthylalkohol am meisten untersucht worden sind. Auf das Wachstum von Bakterien entfaltet der Äthylalkohol nach WIRGIN¹⁾ schon von einer Konzentration von 0,1 Proz. in wässriger Lösung hemmende Wirkungen, doch können sich die meisten Mikroben noch in 6 Proz. Alkohol entwickeln. Essigbakterien, die bekanntlich an Äthylalkohol als Atmungsmaterial angepaßt sind, gedeihen am besten in 5–7-proz. Alkohol. In 10-proz. Alkohol ist aber bei allen Bakterien das Wachstum völlig unterdrückt. Die Keimung der Anthraxsporen scheint gegen Alkohol empfindlicher zu sein als das Wachstum. *Prodigiosus* und *pyocyaneus* werden schon durch geringe Alkoholquantitäten in ihrer Pigmentbildung gehemmt. Eine Anpassung von Bakterien an steigenden Alkoholgehalt des Substrates ist noch nicht beobachtet. Übereinstimmend wird von Mikrobiologen (WEIGL, BERTARELLI, HARRINGTON und WALKER, BRUNN, SEIGE, SALZWEDEL²⁾) berichtet, daß die höchste toxische Wirkung durch Alkohol in Konzentrationen bei 50–60 Proz. erzielt wird, sowohl in Lösung wie in Alkoholdampf. Schon 96-proz. Alkohol wirkt auf trockene Bakterien gar nicht mehr ein, indem die wasserentziehende Wirkung schützend eingreift; feuchte Keime sind gegen Alkohol viel empfindlicher. Für die Keimung von Pilzsporen ermittelte STEVENS³⁾, daß *Gloeosporium* noch in $\frac{1}{2}$ Normal-, *Macrosporium* in 5 Normallösung von Äthylalkohol zu keimen vermag; LESAGE⁴⁾ eruierte als hemmende Konzentration für *Aspergillus* und *Penicillium* 6 Proz. (5 Proz. ist etwa $\frac{1}{1}$ Normal). Für Hefen ist es bekannt, daß Hemmung des Wachstums bei Alkoholkonzentrationen von 8–10 Proz. eintreten pflegt; *Mucor*hefe ist aber weit empfindlicher. Algen werden nach LOEW durch 2 Proz. Alkohol erst nach 24 Stunden gehemmt; 4 Proz. wirken sofort toxisch. Auch wachsende Pilzhypen

1) G. WIRGIN, Zeitschr. Hyg., Bd. XL, p. 307 (1903). — 2) J. WEIGL, Arch. Hyg., Bd. XLIV, p. 273 (1902); E. BERTARELLI, Bot. Centr., Bd. LXXXVIII, p. 121 (1901); HARRINGTON u. WALKER, Biochem. Centr., 1903, Ref. No. 1868; SEIGE, Arbeit. kais. Gesundheitsamt, Bd. XVIII, p. 362 (1902); W. v. BRUNN, Centr. Bakt. (I), Bd. XXVIII, p. 309 (1900); SALZWEDEL u. ELSNER, Berl. klin. Wochenschr., 1900, No. 23. — 3) F. L. STEVENS, Bot. Gaz., Vol. XXVI, p. 377 (1898). — 4) P. LESAGE, Ann. sc. nat., 1896, No. 2.

pflügen durch 4-proz. Alkohol Hemmungserscheinungen zu erleiden. Stimulierende Wirkungen durch kleine Alkoholdosen wurden an Flimmer-epithelzellen von BREYER¹⁾ tatsächlich festgestellt. Sie sind aber auch für andere Objekte noch zu erwarten. Wenige Beobachtungen liegen über die Alkoholwirkung bei Phanerogamen vor. Nach SUKATSCHEFF²⁾ vertragen lufttrockene Samen selbst in entschältem Zustande mehrtägiges Liegen in 90—100-proz. Alkohol, ohne ihre Keimkraft zu verlieren; voraussichtlich hätten aber Versuche mit 50-proz. Alkohol starke toxische Effekte ergeben. Die Giftwirkung der einwertigen Alkohole wächst mit dem Kohlenstoffgehalt und Molekulargewicht (Gesetz von RICHARDSON). So wird das Wachstum von Hefe in 1-proz. Zuckerlösung nach REGNAULT gehemmt³⁾ durch 15 Proz. Äthylalkohol, 10 Proz. Propylalkohol, 2,5 Proz. Butylalkohol, 2,0 Proz. Methylalkohol, 1 Proz. Amylalkohol, 0,2 Proz. Hexylalkohol und 0,1 Proz. Oktylalkohol. Nur der Methylalkohol bildet hier eine Ausnahme, die in anderen Fällen nicht wiederkehrt. Diese Regel ist auch von ERRERA⁴⁾, sowie von VANDEVELDE⁵⁾ für andere pflanzliche Objekte bestätigt worden, von BREYER für Flimmerepithelien, für Seeigelleier von FÜHNER⁶⁾. Isopropyl- und Isobutylalkohol sind nach (GIBBS und REICHERT⁷⁾ nicht so toxisch wie die Alkohole mit normaler C-Kette; tertiärer Butylalkohol ist etwas wirksamer als sekundärer Butylalkohol⁸⁾. Allylalkohol ist stark toxisch. Die mehrwertigen Alkohole sind viel weniger wirksam, schon Äthylenglykol, noch weniger das Glycerin. Letzteres befördert nach DUGGAR (l. c.) die Sporenkeimung bei Pilzen. Über den Einfluß des Alkohols als Lösungsmittel sind die Angaben von ENGELS⁹⁾ zu vergleichen. Wie die Alkohole auf die lebende Zelle angreifen, ist in den wesentlichen Momenten noch unbekannt.

Von Aldehyden ist das Formaldehyd als äußerst toxische Substanz wohl bekannt, deren Wirkungen auf Bakterien zuerst durch PENTZOLDT, F. COHN, O. LOEW, BOKORNY, ARONSON¹⁰⁾ bekannt gegeben wurden. Noch Konzentrationen von 1:10000 töten die meisten Bakterien ab. Völlige Unterdrückung des Wachstums von Hefe erreicht man nach WEHMER schon mit weniger als 0,1 Proz. Formol. Tuberkelbazillen sollen sich nach SPENGLER¹¹⁾ durch relativ große Resistenz gegen Formaldehyd auszeichnen. Übrigens sind nach WINDISCH¹²⁾ auch Samen von Blütenpflanzen gegen Formaldehyd nicht gleich empfindlich. 0,4 Proz. Formol tötet fast alle Samen, schädigt Mais jedoch noch nicht. Hemmung des Wachstums wird aber schon durch 0,02-proz. Lösung vielfach hervorgerufen. Die enorme Wirksamkeit des Formaldehydes ist wohl durch die Leichtigkeit, mit der er sich mit den verschiedensten Eiweißstoffen unter Änderung der kolloidalen Eigenschaften derselben verbindet,

1) H. BREYER, Pflüg. Arch., Bd. XCIX (1903). — 2) L. SUKATSCHEFF, Beihfte bot. Centr., Bd. XII, p. 137 (1902); DIXON, Nature, Vol. LXIV (1901). — 3) Vgl. WEHMER, Zeitschr. Spiritusindustr., l. c. — 4) L. ERRERA, Bull. soc. Roy. Belg., 1900, p. 18. — 5) A. J. VANDEVELDE, Handelingen van het 3. Vlaamsch Natur en Geneeskund. Congres Antwerpen, 1899. Für Spirogyra: TSUKAMOTO, Forsch.-Ber. Lebensmitt., Bd. II, p. 18 (1895); BILLARD u. DIEULAË, Compt. rend. soc. biol., Tome LVI, p. 452 (1904); K. S. IWANOFF, Centr. Bakt. (II), Bd. XIII, p. 139 (1904). — 6) FÜHNER, Arch. exp. Pathol., Bd. LI, p. 1 (1903), Bd. LII, p. 69 (1904). — 7) GIBBS u. REICHERT, zit. bei LOEW, l. c. — 8) Vgl. auch SCHNEEGANS u. v. MERING, Chem. Centr., 1892, Bd. II, p. 367. — 9) ENGELS, Centr. Bakt., Bd. XXXIII, No. 10 (1903). — 10) F. COHN, Bot. Centr., Bd. LVII, p. 3 (1893); O. LOEW, Chem. Centr., 1889, Bd. I, p. 90; BOKORNY, ibid., 1890, Bd. I, p. 398; H. ARONSON, ibid., 1892, Bd. II, p. 579. — 11) C. SPENGLER, Zeitschr. Hyg., Bd. XLII, p. 90 (1903). — 12) R. WINDISCH, Landw. Versuchstat., Bd. XLIN, p. 223 (1897); Bd. LV, p. 241 (1901). Ferner CRANFIELD, Biochem. Centr., 1903, Ref. No. 1723.

zum größten Teile verständlich. Nach LOEW und BOKORNY ist die Natriumbisulfitverbindung des Formaldehyds ganz unschädlich. Für die Fähigkeit von höheren Pflanzen, kleine Konzentrationen von Formaldehyd ohne Schädigung zu vertragen, sind auch die Versuche von TREBOUX¹⁾ interessant. Acetaldehyd ist ebenfalls sehr giftig, desgleichen Chloralhydrat und Aceton.

Reizerfolge auf das Wachstum durch Zuckerarten, welche als hochwertige Alkohole und Aldehyde oder Ketone aufzufassen sind, wurden nicht häufig beobachtet. Unzweifelhaft hat man es wohl mit einer derartigen Wirkung zu tun, wenn beim Pollen von *Mussaenda* durch eine Spur von Lävulose, die man zu 20 Proz. Saccharoselösung zusetzt, die Keimung befördert wird [BURCK²⁾].

Unabhängig von der Reizwirkung des Wasserstoffions entfalten eine Anzahl von organischen Säuren sicher chemische Reizerfolge auf das Wachstum. In den meisten Fällen ist aber die Wirkung des Anions und die Wirkung der unzersetzten Moleküle noch unzureichend getrennt worden, so daß hier die meisten chemisch löslichen Fragen über die Giftwirkung noch offen stehen. DUCLAUX³⁾ fand Ameisensäure schon zu 0,06 g pro Liter auf das Wachstum von Pilzen hemmend. Hemmungswirkungen werden auch durch Oxalsäure kräftig ausgeübt. Nach LOEW⁴⁾ sterben Fadenalgen bereits in $\frac{1}{2}$ -proz. Kaliumoxalatlösung ab. Unter Umständen hat sogar die Stereoisomerie bedeutsamen Einfluß. Es sterben Spirogyrafäden nach ISHIZUKA⁵⁾ in 1 Proz. neutralem maleinsäuren Natrium etwa nach 4 Tagen, in fumarsäurem Natrium aber erst nach 10 Tagen. Maleinsäure ist allgemein weit giftiger als Fumarsäure. Die Säurederivate scheinen meist indifferente Stoffe zu sein, soweit sie nicht Nähreffekt haben. Doch scheint z. B. Laktonitril nach LUTZ⁶⁾ toxisch zu sein, was von anderen Nitrilen nicht gilt.

Harnstoff ist in einer Reihe von Fällen anscheinend unschädlich, während andererseits, ohne daß bisher hierüber gesetzmäßige Beziehungen aufgefunden worden wären, Wachstumshemmungen durch Harnstoff sicher beobachtet wurden. Bei Bakterien und Pilzen sind Wachstumsreize durch Harnstoff kaum bekannt; hier dient er weit verbreitet als guter Nährstoff zur Beschaffung von N. Ältere Versuche mit Phanerogamen (VILLE, CAMERON) gaben an, daß Harnstoff für höhere Pflanzen eine ganz unschädliche und gute Stickstoffquelle darstelle; doch sah schon KNOP Wasserkulturen von Mais durch größere Harnstoffmengen geschädigt werden, ja nach SAWA⁷⁾ zeigen junge Zwiebelpflanzen schon bei Darreichung von 0,5 promill. Harnstoff deutliche Hemmungen. In 1 promill. Harnstofflösung sterben nach LOEW⁸⁾ Spirogyren und Infusorien ab. Auch Äthylharnstoff ist wachstumshemmend, ebenso nach UBALDI⁹⁾ Phenylharnstoff für Hefen und Conerven. Hingegen soll Diphenylharnstoff keine Reizwirkungen entfalten, und ebenso Thioharnstoff [REYNOLDS¹⁰⁾]. 1 promill. Urethan fand LOEW für Algen im Gegensatz zu

1) TREBOUX, *Flora* 1903, p. 73. — 2) W. BURCK, *Bot. Ztg.*, 1901, Abt. II, p. 133. — 3) E. DUCLAUX, *Ann. Inst. Pasteur*, Tome VI, p. 593 (1892). — 4) O. LOEW, *Flora* 1892, p. 368; *Chem. Centr.*, 1892, Bd. II, p. 879. Auch SCHIMPER, *Flora* 1889, p. 264. — 5) ISHIZUKA, *Coll. Agric. Tokyo*, Vol. II, No. 7 (1897). Über Wirkungen freier Humussäuren berichtet R. TOLF, *Biederm. Centr. Agrik.-Chem.*, Bd. XXVII, p. 699 (1898). — 6) L. LUTZ, *Compt. rend. Congrès soc. savants*, 1900; *Recherches sur la nutrition des Thallophytes à l'aide des nitriles*. — 7) S. SAWA, *Bull. Agric. Coll. Tokyo*, Vol. IV, p. 413 (1902). Über Aufnahme von Harnstoff durch Phanerogamenwurzeln ferner A. THOMSON, *Sitz.-Ber. Naturforsch. Ges. Jurjew (Dorpat)*, 1899, p. 307. — 8) O. LOEW, *Giftwirkungen*, p. 101. — 9) UBALDI, *Chem. Centr.*, 1892, Bd. I. — 10) REYNOLDS, *Ber. chem. Ges.*, Bd. XVI, p. 244 (1883).

Harnstoff ungiftig. Schwefelsaures Guanidin (0,5 Proz.) war für Infusorien und Diatomeen stärker giftig als für Fadenalgen.

Koffein pflegt sehr starke Reizeffekte auf das Wachstum auszuüben. GAMALEIA konstatierte dies für Hefen und Bakterien; SAWA¹⁾ fand dasselbe für Phanerogamen. Doch mögen Verschiedenheiten in der Empfindlichkeit vorkommen, da ROTH²⁾ angibt, daß *Bacterium coli* viel weniger gegen Koffein resistent ist als der *Typhusbacillus*. Algen leben nach LOEW (l. c. p. 91) in $\frac{1}{2}$ Proz. Koffeinelösung tagelang.

Cyklische Kohlenwasserstoffe sind häufig stark wirksam auf das Wachstum der Pflanzen. Von den Benzolkohlenwasserstoffen wird besonders das Toluol häufig benutzt, um Bakterienwachstum bei Autolysen, Enzymversuchen etc. auszuschließen. Sehr wirksam sind ferner die Phenole als chemische Reizmittel. Die Karbolsäure selbst hemmt Bakterienwachstum schon bei 0,1-proz. Konzentration und tötet die Mikroben bei der dreifachen Konzentration in längerer Einwirkung ab. Sehr intensive Erhöhung der Giftwirkung erhält man, wie bereits oben erwähnt, durch Erhöhung der relativen Löslichkeit des Phenols in der Zellsubstanz durch Zusatz von etwas Kochsalz oder anderen Mitteln, welche die Löslichkeit des Phenols im äußeren Medium herabsetzen. Seifenzusatz erhöht (ohne Gegenwart freien Alkalis) die Desinfektionskraft von Phenollösung nach HELLER³⁾ ganz außerordentlich, wahrscheinlich durch analoge Änderung in der Verteilung des Phenols auf Zellen und Seifenlösung. Für Hefen und Bakterien sind, wie YABE⁴⁾ fand, die Phenole mit mehreren Hydroxylen weniger giftig als Karbolsäure. Die Kresole sind nach HAMMERL⁵⁾ giftiger als Karbolsäure: Parakresol mehr als Orthokresol. Auch die höheren Homologen sind wohl giftiger als Phenol selbst. Thymol, welches zuerst LEWIN⁶⁾ als Antiseptikum empfahl, hemmt trotz seiner Schwerlöslichkeit in Wasser (oder vermöge derselben?) das Wachstum außerordentlich stark, nach KOCH noch bei 1 : 80000 merklich. Von den zweiwertigen Phenolen wirkt Brenzkatechin am stärksten, Resorcin am schwächsten. Von den dreiwertigen Phenolen wirkt Pyrogallol besser als Phloroglucin. Nach LOEW (l. c.) tötet 0,1 Proz. Pyrokatechin Diatomeen und Infusorien schon nach wenigen Minuten, Fadenalgen nach einigen Stunden. Hydrochinon wirkte etwas langsamer; Resorcin hatte Fadenalgen und Diatomeen auch nach 18 Stunden nicht merklich geschädigt. Übrigens mögen Differenzen bei den einzelnen Objekten vorkommen, wie die nicht ganz übereinstimmenden Angaben verschiedener Forscher zu zeigen scheinen. Pikrinsäure (Trinitrophenol) tötet nach BOKORNY⁷⁾ Algen schon in 0,05-proz. Lösung ab; Sproßpilze erscheinen etwas weniger empfindlich. Die Giftwirkung der Pikrinsäure, die auch viele andere Erfahrungen bezeugen, dürfte sowohl als Wirkung der H-Ionen, als auch eine Wirkung der Anionen sein; die stark eiweißfallenden Eigenschaften des Trinitrophenols sind bekannt. Bei den Phenolen im allgemeinen konnten TRUE und HUNKEL⁸⁾ sonst bis auf vereinzelte Fälle der elektrolytischen Dissoziation keine hervorragende Bedeutung für die Hemmungswirkung zuteilen; das

1) S. SAWA, Bull. Coll. Agric. Tokyo, Vol. IV, p. 411 (1902). — 2) E. ROTH, Hygien. Rundsch., Bd. XIII, p. 489 (1903). — 3) O. HELLER, Arch. Hyg., Bd. XLVII, Heft 3 (1903). — 4) K. YABE, Centr. Bakt. (II), Bd. I, p. 412 (1895). — 5) H. HAMMERL, Hygien. Rundsch., Bd. IX, p. 1017 (1899). — 6) L. LEWIN, Centr. med. Wiss., 1875, No. 21. — 7) BOKORNY, Chem.-Ztg., Bd. XX, p. 963 (1896). — 8) R. H. TRUE u. C. G. HUNKEL, Bot. Centr., Bd. LXXVI, p. 289 (1898).

Wasserstoffgip kommt entschieden bei der toxischen Wirkung von Salizylsäure und Pikrinsäure in Betracht, und auch bei den Kresolen und Mononitrophenolen ist die Ionisierung an der Giftwirkung beteiligt. Sonst scheinen aber leichtveränderliche Phenole, wie Brenzkatechin oder Hydrochinon, giftiger zu sein, als das Wasserstoffgip. Für die Wachstumshemmung von Lupinuswurzeln war die Vermehrung der OH-Gruppen in den Phenolen ohne großen Einfluß. Hingegen waren öfters Homologe, kohlenstoffreichere Phenole, oder substituierte, z. B. nitrierte Phenole wesentlich toxischer als die Stammsubstanz. Die Isomerie kann sehr stark bestimmend auf die Intensität der Giftwirkung einwirken. So ist die Salizylsäure, wie seit den Arbeiten von NEUBAUER und KOLBE¹⁾ bekannt ist, ein kräftiges Antiseptikum, und hemmt das Wachstum niederer und höherer Pflanzen sehr stark. Die Anwendung in der Mikrobiologie ist bekannt; für Phanerogamen sind Versuche über Salizylsäurewirkung von HECKEL²⁾ angestellt. HEINZELMANN³⁾ fand die stimulierende Wirkung sehr kleiner Salizylsäurequantitäten auf. Meta- und Paraoxybenzoesäure sind jedoch, wie von WEHMER⁴⁾ für Hefe dargelegt wurde, erheblich weniger giftig als die Orthooxysäure, ja weniger als Benzoësäure selbst. BOKORNY⁵⁾ hat zahlreiche andere Belege für den Einfluß der Isomerie auf die physiologische Wirkung für Benzolderivate zusammengestellt. Auch CARNELEY und FREW⁶⁾ haben für zahlreiche Benzolderivate den Grenzwert für die Wachstumshemmung von Mikroben bei o-, m-, und p-Abkömmlingen bestimmt, ohne daß sich allgemeinere Regeln für dieses Abhängigkeitsverhältnis herausgestellt hätten. Im Anschlusse seien die von TRUE und HUNKEL (l. c.) ermittelten Grenzwerte für die Wachstumshemmung von Lupinenwurzeln durch Phenole angeführt.

Karbolsäure	$\frac{1}{400}$ Mol pro Liter	Parakresol + 1 NaOH	$\frac{1}{1400}$ Mol pro L.
Karbolsäure + 1 NaOH	$\frac{1}{400}$ " " "	Carvakrol	$\frac{1}{800}$ " " "
" + 1 NaCl	$\frac{1}{400}$ " " "	" + 1 NaOH	$\frac{1}{800}$ " " "
" + 2 NaCl	$\frac{1}{400}$ " " "	Thymol	$\frac{1}{800}$ " " "
" + 3 NaCl	$\frac{1}{400}$ " " "	" + 1 NaOH	$\frac{1}{800}$ " " "
Brenzkatechin	$\frac{1}{800}$ Mol p. Lit.	Orthonitrophenol	$\frac{1}{1200}$ " " "
Resorcin	$\frac{1}{200}$ " " "	" + 1 NaOH	$\frac{1}{1200}$ " " "
" + 1 NaOH	$\frac{1}{400}$ " " "	Paranitrophenol	1:6400 " " "
" + 2 NaOH	$\frac{1}{800}$ " " "	" + 1 NaOH	1:6400 " " "
Hydrochinon	$\frac{1}{1600}$ " " "	Trinitrophenol	1:3200 " " "
Pyrogallol, frische Lös.	$\frac{1}{1600}$ " " "	" + 1 NaOH	1:800 " " "
" alte Lösung	$\frac{1}{1600}$ " " "	Nitrobenzol	1:3200 " " "
Phloroglucin	$\frac{1}{400}$ " " "	Anisol	1:400 " " "
Orthokresol	$\frac{1}{800}$ " " "	Guajakol	1:800 " " "
" + 1 NaOH	$\frac{1}{400}$ " " "	Orcin	1:400 " " "
Metakresol	$\frac{1}{800}$ " " "	Salizylsäure	1:6400 " " "
" + 1 NaOH	$\frac{1}{400}$ " " "	Natriumsalizylat 1:100 b. 1:200 M. p. L.	
Parakresol	$\frac{1}{1600}$ " " "	Methylsalizylat	1:1600 Mol pro L.

Reizwirkungen auf das Wachstum kommen auch dem Tannin und vielen Gerbstoffen zu, obgleich Tannin für Schimmelpilze eine sehr gut geeignete Kohlenstoffquelle darstellt, ebenso Gallussäure. Manche Bakterien werden nach WALLICZEK⁷⁾ Angaben bereits durch $\frac{1}{2}$ -proz.

¹⁾ C. NEUBAUER, Journ. prakt. Chem., 1875; KOLBE u. E. v. MEYER, ibid., Bd. X, p. 89 (1875); Bd. XI, p. 29; Bd. XII, p. 133; KOLBE, ibid., Bd. XIII, p. 106 (1876). — ²⁾ HECKEL, Compt. rend., Tome LXXXVII, p. 613 (1878). — ³⁾ G. HEINZELMANN, Just bot. Jahresber., 1882, Bd. I, p. 203. — ⁴⁾ C. WEHMER, Chem.-Ztg., 1897, p. 73. — ⁵⁾ BOKORNY, Pflüg. Arch., Bd. LXIV, p. 306 (1896). — ⁶⁾ A. CHASSEVANT u. GARNIER, Compt. rend., soc. biol., Tome LVI, p. 1094 (1904). — ⁷⁾ TH. CARNELEY u. W. FREW, Journ. chem. soc., Vol. LVII, p. 636 (1890). — ⁸⁾ H. WALLICZEK, Centr. Bakter., Bd. XV, p. 891 (1894).

Tanninlösung stark gehemmt; 1-proz. Tanninlösung schädigt nach LOEW auch Algen. Anilinwasser 20-proz. hemmt Bakterienwachstum [RIEDLIN¹⁾], während Acetanilid nach LÉPINE²⁾ nur wenig wirksam ist. Saccharin hat wachstumshemmende Wirkungen; es läßt in Konzentrationen von 0,2 Proz. noch Vermehrung der Essigbakterien zu, 1 Proz. hemmt deren Wachstum bereits, während die Grenzkonzentration für Penicillium etwas höher liegt [MACHELEIDT³⁾]. Chinon (Benzochinon) wirkt nach FURUTA⁴⁾ allgemein auch in starker Verdünnung sehr giftig. Maltol ist für Hefe schwach hemmend wirksam [WILL⁵⁾]. Naphthalin, noch mehr α - und β -Naphthol, wirken auf Bakterien sehr stark ein [BOUCHARD⁶⁾]; nach MAXIMOWITSCH⁷⁾ werden Milzbrandbacillen noch durch α -Naphthol 1:10000 gehemmt. Auch das naphtholsulfosaure Aluminium („Alummol“) ist nach HEINTZ und LIEBRECHT⁸⁾ sehr toxisch und bedingt schon zu 0,01 Proz. Wachstumshemmung bei Mikroben. Zahlreiche Angaben über flüchtige Benzolderivate in ihren bakteriziden Wirkungen lieferte MARX⁹⁾. Über Giftwirkungen von Benzolderivaten auf rote Hefen hat GYGAX¹⁰⁾ Versuche angestellt. Furfurol hemmt nach WILL¹¹⁾ das Wachstum von Hefe in schwachem Maße (Grenzwert etwa 0,3 Proz.). Dämpfe von Pyridin und seiner Homologen sind sehr giftig für Bakterien [FALKENBERG¹²⁾]; auch Chinolin 0,2 Proz. wirkt toxisch. Thallinsulfat hemmt nach SCHULTZ¹³⁾ in Konzentrationen von 0,5 Proz.; Kairin und Antipyrin entfalten beide starke Reizwirkungen auf das Wachstum.

Von den Teerfarbstoffen sind sehr viele schon in kleinen Konzentrationen stark toxisch. Viele Angaben finden sich hierüber in PFEFFERS¹⁴⁾ Untersuchungen über die Aufnahme von Anilinfarbstoffen in lebende Zellen. Sehr toxisch sind unter anderem Methylgrün, Methylviolett, Pyoktanin und viele andere. Erwähnung verdienen die merkwürdigen Beobachtungen über die Wirkungen fluoreszierender Stoffe. TAPPEINER¹⁵⁾ sah Paramäcien in Akridinlösung und anderen fluoreszenten Lösungen nur im Lichte, nicht aber im Dunklen, rasch absterben, und stellte fest, daß diese Wirkung mit der Fluoreszenzerregung der Stoffe im Zusammenhang steht.

Die Terpene und auch andere in ätherischen Pflanzenölen und Sekreten enthaltene Substanzen pflegen starke Reizwirkungen auf das Wachstum: Hemmungen und Tod auszuüben. Dies ist z. B. vom Terpinol schon sehr lange bekannt. Nach KOCH hemmt Terpinolöl schon zu $\frac{1}{75000}$, Terpinhydrat nach BEHRING zu 0,1 Proz.; RIEDLIN fand eine 1-proz. Terpinolölemulsion stark hemmend. Aber auch

1) RIEDLIN, Dissert. München, 1887. — 2) LÉPINE, Just bot. Jahresber., 1887, Bd. I, p. 380. — 3) MACHELEIDT, Wochenschr. Brauerei, Bd. XV, p. 365 (1898). — 4) T. FURUTA, Bull. Coll. Agric. Tokyo, Vol. IV, p. 407 (1902). — 5) WILL, Zeitschr. ges. Brauwesen, Bd. XXI, p. 307 (1898). — 6) BOUCHARD, Flüge, Mikroorganismen. Bd. I, p. 472. — 7) MAXIMOWITSCH, Compt. rend., 1888. — 8) HEINTZ u. LIEBRECHT, Ber. chem. Ges. Bd. XXV, p. 1158 (1892). — 9) H. MARX, Centr. Bakt. (I), Bd. XXXIII, p. 74 (1903). — 10) P. GYGAX, Koch Jahresber. Gärungsorganism., 1890, p. 46. — 11) H. WILL, Zeitschr. ges. Brauwesen. Bd. XXV, p. 33 (1902). — 12) FALKENBERG, Just Jahresber., 1891, p. 449. — 13) SCHULTZ, Centr. med. Wiss., 1886, p. 113. — 14) PFEFFER, Untersuch. bot. Inst. Tübingen, Bd. II. Vgl. auch Flüge, Mikroorganismen, Bd. I, p. 474. Für Methylgrün: A. Mosso, Chem. Centr., 1888, Bd. I, p. 910. — 15) H. v. TAPPEINER, Centr. Physiol., 1900, p. 162; München. mediz. Wochenschr., Bd. XLVII, p. 5 (1900); O. RAAB, Zeitschr. Biolog., Bd. XXXIX, p. 524 (1900); A. JODLBAUER u. TAPPEINER, München. mediz. Wochenschr., 1904, p. 1096; TAPPEINER, Deutsch. Arch. klin. Med., Bd. LXXXII, p. 217 (1905); H. SCHROEDER, Bot. Ztg 1905, Abt. II, No. 9 (Sammelref.).

Abietinsäure ist nach EFFRONT¹⁾ in sehr merklichem Grade wachstumshemmend für Mikroben. Bezüglich der zahlreichen Angaben über antiseptische Wirkung ätherischer Öle muß auf die einschlägige Detailliteratur verwiesen werden. Ausgedehntere Untersuchungen stammen von CHAMBERLAND, RIEDLIN, CADÉAC und MEUNIER, OELTSCHENKO, N. SCHWARTZ, für die Wirkung von Mentha- und Lavandulaöl auf Phanerogamen von NOBBE und HÄNLEIN, für Cineol (Eucalyptol) von GOLDSOBEL²⁾ etc. Senföl hindert nach KOCH, schon zu $\frac{1}{380000}$ angewendet, merklich das Wachstum von Milzbrandbacillen. Auch Benzylsenföl ist nach BELJERINCK³⁾ sehr giftig. Schon sehr lange Zeit bekannt sind die Reizwirkungen durch Kampfer, und hier kennt man auch die stimulierende Wirkung auf die Keimung etc. schon seit geraumer Zeit⁴⁾.

Unter den basischen Verbindungen sind sehr zahlreiche Stoffe als Wachstumsreize namhaft zu machen, vor allem Pflanzenalkaloide, aber auch, wie LUTZ⁵⁾ nachwies, manche aromatische Amine, wie Diphenylamin, Naphthylamin in ihren Salzen, die für Pilze und Algen recht toxisch sind und kein Wachstum gestatten. Die Literatur über die Giftwirkungen der natürlichen Pflanzenalkaloide auf niedere und höhere Gewächse ist eine außerordentlich umfangreiche, die hier nicht erschöpfend behandelt werden kann. Auf Bakterien sind Chinin, Strychnin unstreitig stark hemmend wirksam⁶⁾, wenngleich die Grenzwerte für die Wachstumshemmungen nicht unter allen Kulturbedingungen gleich ausfallen, wodurch sich die verschieden lautenden Angaben in der Literatur erklären dürften. Morphin ist viel weniger toxisch, wie Chinin (Grenzwert etwa 0,2 Proz.) oder Strychnin und Atropin. Schimmelpilze werden nach LOEW (l. c.) in 1-proz. essigsauerm Strychnin nicht getötet; Penicillium wächst noch ziemlich gut bei Zusatz von 1 Proz. Morphinchlorhydrat zur Nährlösung, die Konidien keimen aber nicht mehr bei Gegenwart von 0,25 Proz. Chininchlorhydrat. Man kann denn auch mitunter Mycele in Alkaloidlösungen kümmerlich vegetierend beobachten⁷⁾. Eine Reihe von Erfahrungen über Giftwirkungen von Alkaloiden auf Pilze und Algen findet man sodann in einer Arbeit von G. SCHWARTZ⁸⁾. Für Euglena und Phacus ist 0,05 Proz. Strychninsalzlösung nach KLEBS⁹⁾ erst nach längerer Zeit schädlich. Cocain ist nach CHARPENTIER für chlorophyllhaltige Protisten viel giftiger als Strychnin, ebenso ist Veratrin sehr toxisch. Auf Vorticellen wirken nach OSTERMANN¹⁰⁾ Alkaloide wie Protoplasmagifte; Strychnin ist am wirksamsten, dann folgen Veratrin

1) J. EFFRONT, Compt. rend., avril 22 1903. — 2) CHAMBERLAND, Ann. Inst. Pasteur, 1887, p. 153; RIEDLIN, Antisept. Wirkg. etc., Dissert. München, 1887; CADÉAC u. MEUNIER, Ann. Inst. Pasteur, 1889, p. 317; OELTSCHENKO, Centr. Bakt., Bd. IX, p. 813; N. SCHWARTZ, Just bot. Jahresber., 1881, Bd. I, p. 307; F. NOBBE u. HÄNLEIN, Landw. Versuchstat., Bd. XXI, p. 437 (1878); M. GOLDSOBEL, Just bot. Jahresber., 1877, p. 224; BOKORNY, Pflüg. Arch., Bd. LXXIII, p. 555 (1899). — 3) BELJERINCK Centr. Bakt., 1900, p. 72. — 4) Über Kampferwirkung: HECKEL, Compt. rend., Tome LXXX, p. 1170 (1875); WILHELM, Just bot. Jahresber., 1876, p. 884; BURGERSTEIN, Zoolog.-bot. Ges. Wien, 1884; Landw. Versuchstat., 1881, p. 1. Hier die ältere Literatur zitiert. — 5) L. LUTZ, Ann. sc. nat. (7), Tome I (1899). — 6) Vgl. LÜBBERT, KOCH u. a. Autoren zit. bei FLÜGGE, l. c.; LOEW, Giftwirkungen, p. 89; OTTOLENGHI, Centr. Bakt., Bd. XVIII, p. 270 (1895); Vierteljahrsschr. gerichtl. Med., 1896, p. 131; N. KULESCHOFF, Just bot. Jahresber., 1874, Bd. I, p. 216; COLLINA, Biochem. Centr., Bd. III, Ref. 1311 (1905). — 7) Angaben z. B. bei SOUBEIRAN, Journ. pharm. chim., Vol. XV, p. 69 (1887); F. GUÉGUEN, Bull. soc. mycol., Tome XV, p. 15 (1899). — 8) G. SCHWARTZ, Dissert. Erlangen, 1897; Just bot. Jahresber., 1897, Bd. I, p. 127. — 9) KLEBS, Organisation einiger Flagellatengruppen (1883), p. 59. — 10) G. OSTERMANN, Archivio di Fisiologia, Vol. I, p. 1 (1903).

und Atropin, Cocain, zuletzt Morphin. Interessante Untersuchungen, welchen Gruppen das Chinin hauptsächlich seine toxischen Eigenschaften verdankt, hat TAPPEINER¹⁾ an Protozoen ausgeführt. Die Wirkung ist unstreitig an den Chinolinkern gebunden. Pikrotoxin, welches im Anschluß an die Alkaloide erwähnt sei, fand LOEW (l. c.) für Diatomeen, Protozoen und Fadenalgen nicht toxisch. Für höhere Pflanzen stellte schon KNOP²⁾ an Mais fest, daß Chinin, Cinchonin, Morphin schädlich wirken, und auch hier gehören Chinin, Strychnin, Cocain zu den giftigsten Substanzen, während Morphin relativ schwach einwirkt [MARCACCI³⁾]. DETMER fand 0,2-proz. Atropinlösung auf das Wachstum von Piskimkeimlingen nur wenig wirksam, salzsaures Chinin tötete aber in der gleichen Konzentration ab. Das Protoplasma der Drosera tentakel wird nach DARWIN durch Nikotin und Strychnin (1:437) getötet, nicht aber durch Morphin, Curare, Colchicin. Genauere Untersuchungen über Wachstumshemmungen durch Strychnindarreichung in Sandboden, Humusboden etc. hat in neuerer Zeit OTTO⁴⁾ angestellt. Das Nikotin scheint den vorhandenen Studien nach [CORNEVIN, TONI und MACH⁵⁾] selbst auf die Keimung von Nicotianasamen (die nikotinfrei sind) eine gewisse verzögernde Wirkung zu entfalten, so daß Immunität gegen Nikotin nicht anzunehmen ist; bei Papaversamen wurde durch die Hauptalkaloide des Opiums die Keimung beschleunigt, also augenscheinlich ein stimulierender Einfluß kleiner Giftmengen. Cocain wirkt nach ROTHERTS und meinen Erfahrungen auf Wurzelspitzen stark giftig ein, ohne daß Wirkungen zu beobachten wären, welche an die Anästhesierung tierischer Gewebe durch Cocainsalze erinnern würden. Deshalb sind die Berichte über anästhesieartige Zustände bei der Behandlung thermonastischer Blüten von Crocus mit Cocain [TASSI⁶⁾] mit Vorsicht aufzunehmen. Verschiedene Alkaloidwirkungen hat auch LUTZ (l. c.) näher studiert. Berberin scheint nach MOSSE und TAUTZ⁷⁾ auf Phanerogamen in 0,1-proz. Lösung nur sehr wenig wirksam zu sein.

Auf die Giftwirkungen von Proteinstoffen, wie Abrin, Ricin etc. braucht hier nicht näher eingegangen zu werden, da dieselben in Kap. II, § 5 ausführliche Behandlung fanden⁸⁾. Für die Theorie der chemischen Reize haben diese Stoffe bedeutendes Interesse, ebenso wie die Wirkungen der Toxine, Antitoxine und die Lehre von der Immunität überhaupt. Die Bildung entgiftender Antistoffe zeigt auf das deutlichste, wie schädliche Wirkungen im Stoffwechsel selbstregulatorisch ausgeschaltet werden können. Die Antienzyme führen uns vollkommen analog wirkende Stoffe vor, welche im normalen Stoffwechsel nach Bedarf gebildet werden können, um Enzymwirkungen, wenn es nötig ist, zu regulieren. So kommen wir zu dem Schlusse, daß „Entgiftung“ im weiteren Sinne auch im normalen Stoffwechsel stetig stattfinden muß, wenn nicht Störungen im Getriebe des Zellchemismus eintreten sollen, und die Toxikologie

1) H. TAPPEINER, Chem. Centr., 1896, Bd. I, p. 709. — 2) KNOP, Landw. Versuchstat., Bd. VII, p. 463. — 3) MARCACCI, Annal. di chim. e di Farm., 1887, Bd. IX, p. 625 (1894); Landw. Jahrb., Bd. XXV, p. 1007 (1896). Ferner auch HELBIG, Chem. Centr., 1893, Bd. II, p. 120; H. KÜHL, Pharm. Ztg., Bd. XLVIII, p. 351 (1903). — 4) CH. CORNEVIN, Compt. rend., Tome CXIII, p. 274 (1891); DE TONI u. MACH, Influenza dalla nicotini e dalla solanina sulla germogliazione di tabacco, Parma 1893 (Separ.). — 5) F. TASSI, Just bot. Jahresber., 1885, Bd. I, p. 27; 1886, p. 63. Vgl. MACCHIATI, Nuov. giorn. bot. ital., Vol. XVI, p. 332 (1884). — 6) M. MOSSE u. K. TAUTZ, Zeitschr. klin. Med., Bd. XLIII, Heft 3/4 (1901). — 7) Wachstumshemmung bei Mikroben durch thermolabile Stoffwechselprodukte: C. ELJMAN, Centr. Bakt., (I), Bd. XXXVII, p. 436 (1904).

kann uns unter Umständen wertvolle Fingerzeige liefern, wie sich chemische Reizerfolge im normalen Stoffwechsel in Tätigkeit setzen und den Gang der Lebensvorgänge aufrecht erhalten.

§ 9.

Chemische Reizerfolge auf die Form der Pflanze.

Wenn im voranstehenden die chemischen Reizwirkungen auf das Wachstum (Längen-, Dickenwachstum) für sich einer vergleichenden Betrachtung unterzogen worden sind, so ist diese Darlegung als Abstraktion aufzufassen, indem niemals Reizerfolge auf das Wachstum allein entstehen, sondern stets von chemischen Reizwirkungen auf die verschiedensten anderweitigen Lebenstätigkeiten begleitet sind. Unter diesen anderweitigen Reizwirkungen nehmen formative Erfolge eine der wichtigsten Stellen ein. Alle Gestaltungsverhältnisse im Pflanzenkörper werden von den verschiedenartigsten Reizerfolgen diktiert und beherrscht, und für die moderne Physiologie bildet es eine der wichtigsten Aufgaben, das Wechselspiel der äußeren Reize, die Größe und Nachhaltigkeit der einzelnen Reizreaktionen und deren gegenseitige Beeinflussung im lebenden Organismus, der zu jeder Zeit seine Fähigkeiten auf die äußeren Reize mit Reaktionen zu beantworten in selbstregulatorischer Art ausnutzt. Für die botanische Physiologie haben SACHS und PFEFFER die maßgebende Bedeutung dieser Prinzipien in ihren bekannten Handbüchern in bahnbrechender Weise geltend gemacht; die glänzenden Untersuchungen von CURT HERBST¹⁾ nehmen neben diesen die erste Stelle ein. Hier, wo es sich darum handelt, die Anwendung chemischer Methoden in ihrer Tragweite zur Aufhellung der physiologischen Probleme zu prüfen, kann auf eine Auseinandersetzung dieser biologischen Hauptpunkte nicht näher eingegangen werden, zumal ja in PFEFFERS Handbuch (II, p. 80 u. a. a. O.) auch die neueste Literatur in die allgemeine Behandlung dieser prinzipiell so wichtigen Dinge mit einbezogen worden ist, und derjenige Phytochemiker, welcher das Wesen des pflanzlichen Stoffwechsels von der richtigen Seite erfassen will, unbedingt über eine gründliche Kenntnis der Reizphysiologie verfügen muß. Mit SACHS²⁾ können wir die formativen chemischen Reizerfolge als „Chemomorphosen“ den „Photomorphosen“, „Baryomorphosen“ etc. an die Seite stellen. Wir werden uns aber klar darüber sein müssen, daß es sich in den Chemomorphosen nicht um einzelne Stücke des Werdeganges einer Pflanze handeln muß, sondern daß die ganze Entwicklung des Organismus von der Eizelle bis zum Tode eine ungeheuer mannigfach verlaufende und komplizierte Chemomorphose darstellt, für die uns die einzeln zu beobachtenden formativen chemischen Reizerfolge leichter zu übersehende Studienbeispiele für verschiedene Lebensfunktionen liefern.

Chemische Untersuchungsmethoden lassen sich derzeit leider auf diesem weiten Gebiete, welchem eine empirische Erwerbung vieler Einzel Tatsachen noch vor allem not tut, höchstens in sehr untergeordnetem Maße anwenden. Allein Fälle, wie die berühmte von HERBST³⁾ entdeckte formative Beeinflussung von Seeigellarven durch Lithiumionen

1) C. HERBST, Biol. Centr., 1895, Bd. XV, p. 721. Formative Reize i. d. tier. Ontogenese, 1901. — 2) J. SACHS, Flora 1904, p. 215. Vgl. auch Flora 1893, p. 217. — 3) C. HERBST, Arch. Entwicklungsmech., Bd. II, p. 155 (1895).

zeigen, daß sich Ansätze zu chemischer Forschung auch jetzt schon bieten, wenn die Gelegenheit günstig ist.

Auch sind manche Organismengruppen, wie z. B. die Bakterien, noch auffallend wenig hinsichtlich formativer chemischer Reizerfolge geprüft. Vielleicht sind manche „Degenerations“- und „Involutionsformen“ für die Physiologie interessanter, als es gegenwärtig den Anschein hat. MATZUSCHITA¹⁾ z. B. beschrieb für Pestbazillen und andere Bakterien auffallende Formänderungen durch NaCl, welche eines erweiterten Studiums wert sind. Zu den chemischen formativen Reizeffekten dürften ferner Vorkommnisse zählen, die BEIJERINCK²⁾ an Leuchtbakterien als neue in alternden Kulturen auftretende Varianten beschrieben hat. Zu den chemischen Reizerfolgen gehört aber auch der Eintritt der Sporenbildung bei Bakterien, welcher durch Nahrungsmangel sehr allgemein zu erzielen ist. Dies haben Untersuchungen von BUCHNER, STEPHANIDES, SCHREIBER³⁾ u. a. wohl genügend sicher erwiesen (*Bac. anthracis*, *subtilis* und andere Formen); die Einwände von MIGULA⁴⁾ sind kaum von Belang. Nach KLEBS trifft dies auch für Myxomyceten bezüglich der Sporenerzeugung zu.

Ein sehr reichhaltiges Material über formative chemische Reizerfolge haben die Pilze geliefert; es wurde wesentlich durch die höchst erfolgreichen Arbeiten von KLEBS und dessen Schülern zutage gefördert. Das älteste Beispiel von Chemomorphosen bei Pilzen ist die Entwicklung von Sproßmycel bei Mucorarten, welche bei submersem Wachstum in Zuckerlösung eintritt [1857, BAIL⁵⁾]. Nach BREFELD⁶⁾ ist es bei *Mucor racemosus* ein gewisses Maß von Kohlensäurekonzentration im Substrate, welches den chemischen Reiz zur Bildung kugelliger Zellen und zur Sprossung abgibt. Für *Mucor mucedo* gibt BREFELD an, daß es in einem an Zitronensäure reichen Nährmedium zur Bildung kugelig angeschwollener Zellen kommt. Bei den Hefearten selbst spielen, wie HANSEN⁷⁾ und KLEBS⁸⁾ nachgewiesen haben, unstreitig Übergänge von reichlicher Ernährung und üppigem Gedeihen der Zellen zu kärglicher Nahrungszufuhr bei der Sporenbildung eine wichtige Rolle, und es ist bekanntermaßen ein sehr erfolgreicher Weg, um Hefen zur Bildung von Sporen zu bewegen, dieselben plötzlich aus besten Ernährungsbedingungen in nahrungsarmes Substrat zu bringen, wie es in den zumeist angewendeten Gipsblöckchen z. B. geboten wird. Doch ist dies nur ein wichtiger Faktor von vielen, und HANSEN hat erst neuerdings hervorgehoben, daß unter Umständen selbst wohlernährte, auf Nährgelatine wachsende Zellen an den Rändern der Vegetationen Sporenbildung eingehen können. Von hohem Interesse ist die Möglichkeit, durch gewisse Ernährungsverhältnisse Kulturen zu erhalten, welche erblich die Fähigkeit verloren haben, Sporen zu bilden („asporogene Rassen“). HANSEN⁹⁾ gelang es, dies bei verschiedenen Saccharomyceten zu erreichen; bei *Sacch. Ludwigii*, einer ungemein leicht sporenbildenden Art, kann man durch Umzüchten in zuckerhaltiger Nährlösung wieder die Neigung zur Sporenbildung erwecken; bei anderen Arten ist dies jedoch nicht

1) T. MATZUSCHITA, Zeitschr. Hyg., Bd. XXXV, p. 495 (1901). — 2) BEIJERINCK, Arch. Néerland., 1901, p. 213. — 3) H. BUCHNER, Centr. Bakt., Bd. VIII (1890); Ph. STEPHANIDES, Arch. Hyg., Bd. XXXV, p. 1 (1899); SCHREIBER, Dissert. Basel, 1896. — 4) MIGULA, System d. Bakter., Bd. I, p. 177 (1897). — 5) BAIL, Über Hefe, 1857 (Separ.). — 6) BREFELD, Flora 1873, p. 385. — 7) E. CHR. HANSEN, Compt. rend. Laborat. Carlsberg, 1883 und Bd. V, p. 78 (1902). — 8) G. KLEBS, Jahrb. wiss. Bot., Bd. XXXV, p. 94 (1900). — 9) E. HANSEN, Chem. Centr., 1890, Bd. I, p. 910; Centr. Bakt. (II), Bd. V, p. 2 (1899).

möglich. Übrigens wurden auch asporogene Rassen von Bakterien erhalten. Durch Kultur von *Bac. anthracis* auf Gelatine mit etwas HCl oder Rosolsäure erreichte BEHRING¹⁾ dieses Resultat, während ROUX²⁾ dasselbe durch 8—20 Teile Karbolsäure auf 10000 Nährlösung erzielte. Hier ist also die durch den chemischen Reiz erteilte Induktion inhärent geworden.

Die Konidienbildung scheint bei Pilzen durch chemische Reize häufig leichter gehemmt zu werden als das Wachstum, wodurch z. B. bei *Aspergillus*, *Penicillium* äußerlich durch den Konidienmangel sehr auffällige formative Wirkungen hervorgerufen werden. Dies konstatierte BEHRING³⁾ auch bei der Sporenbildung von Milzbrandbazillen. RICHARDS⁴⁾ erfuhr bei seinen Untersuchungen über Wachstumsreize sehr häufig, wie leicht *Aspergillus niger* durch Schwermetallwirkung die Konidienbildung sistiert; WEHMER⁵⁾ gelangte bei *Citromyces* zu ähnlichen Erfahrungen. Nach YASUDA⁶⁾ wird bei *Aspergillus* durch steigende Konzentration der Nährlösung die Konidienbildung verzögert: die konidientragenden Hyphen bleiben kürzer, die Konidien selbst kleiner und werden später schwarz als sonst.

Ungemein reiches Tatsachenmaterial über formative Reizerfolge bei verschiedenen Pilzen haben die Untersuchungen von KLEBS und seiner Schule geliefert, von denen hier nur einige der wichtigsten Resultate referiert werden können. SCHOSTAKOWITSCH⁷⁾ befaßte sich mit verschiedenen Rußtaupilzen. *Dematium pullulans*, welches sonst ein hefeartiges Sproßmyzel bildet, bringt in stark konzentrierten Zuckerlösungen ein Fadenmyzel hervor. Bei *Cladosporium* und *Hormodendron* erhält man bei submerser Kultur keine Konidien, während *Fumago* auch untergetaucht Konidien produziert, sobald die Nährlösung zuckerhaltig ist. *Thamnidium elegans* Lk, eine zierliche Mucorinee, vermag man nach BACHMANN⁸⁾ durch bestimmte chemische Reizerfolge zur Bildung resp. Unterdrückung bestimmter Sporangienformen zu bringen. Nährsubstrate von relativ hohem N-Gehalt und relativ geringem Kohlenhydrat- oder Fettgehalt erzeugen Pilzrasen, welche Eurosporangien und Sporangien mit wenigen Sporen besitzen. Sporangien mit vielen Sporen entstehen nur bei reichlicher Versorgung des Pilzes mit Kohlenhydrat oder Fett. An *Mortierella polycephala* hat DAUPHIN⁹⁾ Versuche angestellt.

Basidiobolus ranarum ist nach RACIBORSKI¹⁰⁾ sehr reaktionsfähig gegen formative chemische Reize. Hier wurden in konzentrierten Nährlösungen mehr kugelige Zellen erzielt, in 10-proz. Glycerin eigentümliche riesenzellenartige Bildungen und enorme Wandverdickungen. Letztere entstehen auch in verdünnteren Medien bei Darreichung mancher Ammoniaksalze oder Kohlenhydrate. In Traubenzucker + Salmiak oder Ammonsulfat waren sehr reichlich palmellaartige Bildungen zu beobachten. Bei Gegenwart von Lävulose sind die Palmellaformationen nur spärlich.

1) BEHRING, Zeitschr. Hyg., Bd. VII (1889). — 2) E. ROUX, Ann. Inst. Pasteur, Tome IV (1890). — 3) BEHRING, Zeitschr. Hyg., Bd. VI, p. 127 (1889). — 4) RICHARDS, Jahrb. wiss. Bot., Bd. XXX, p. 665 (1897). — 5) WEHMER, Beitr. z. Kenntn. einheim. Pilze, Bd. I, p. 67 (1893). — 6) A. YASUDA, Bot. Mag. Tokyo, Vol. XIII, No. 149 (1899). — 7) W. SCHOSTAKOWITSCH, Flora, Erg.-Bd., 1895, p. 362. — 8) J. BACHMANN, Bot. Ztg., 1895, Bd. I, p. 107. — 9) J. DAUPHIN, Compt. rend., Tome CXXXIX, p. 482 (1904). — 10) M. RACIBORSKI, Flora 1896, p. 110.

Bei *Eurotium repens* hängt nach KLEBS¹⁾ die Bildung der Konidienträger sehr von Quantität und Qualität bestimmter Nährstoffe ab, besonders ist eine gewisse Zuckerkonzentration oder ein gewisser Kohlenhydratreichtum des Substrates erforderlich. Man kann aber die Schwelle der Konzentration auch durch Zusatz mancher Salze (KNO_3 , NaNO_3 , NaCl) herabdrücken, so daß der Pilz bereits in verdünnteren Zuckerlösungen reichlich fruktifiziert. Die Meinung von KLEBS geht dahin, daß es sich hier um osmotische Reizwirkungen der erwähnten Salze handelt. Die Perithezienbildung ist an reichlichere Ernährung geknüpft als die Konidienbildung. Die meisten Perithezien erscheinen in 20 Proz. Traubenzucker. *Mucor racemosus* zeigt nach KLEBS (l. c. p. 492) bezüglich der Gestaltung seiner Sporangienträger deutlichen Einfluß der Konzentration der Zuckerlösung; die Verzweigung der Fruchträger ist in verdünnteren Lösungen rispig, in konzentrierteren doldig-traubig. Dicke der Mycelfäden variiert ebenfalls mit der Beschaffenheit der Nährlösung. In 3-proz. Zitronensäure (besonders bei Zutat von etwas Pflaumen-saft entstehen aus den Sporen blasenförmige Riesenzellen. Auch die Bildung der Gemmen und Chlamydosporen wird außer durch die Temperatur auch durch Qualität und Quantität der Nährstoffe beeinflusst. SCHOSTAKOWITSCH²⁾ sah, daß *Mucor proliferus* auf gekochtem Pflaumenfleische kultiviert, niedrige, im Aussehen der Sporangienträger sehr an *Pilobolus* erinnernde Vegetationen bildet; auf 3 Proz. Asparagin + 10 Proz. Glycerin + 1 Proz. Mineralsalzen bleiben die Rasen niedrig und die Sporen keimen schon innerhalb des Sporangiums aus.

Sehr instruktiv sind die Ermittlungen von KLEBS³⁾ über die chemischen Reizerfolge auf Ausbildung von Sporangien und Zygoten bei *Sporodinia grandis*. Stickstoffreiche Substrate begünstigen die Sporangienbildung, während die Zygotenausbildung besonders durch Zucker und Kohlenhydrate unterstützt wird, allerdings nicht in gleicher Weise, wie die nachstehende Tabelle zeigt:

Nur Sporangien auf: Arabinose, Rhamnose, Sorbit, Sorbose, Milchsucker, Raffinose, Inulin, Glykogen.

Zygotenbildung auf: Mannit, Dulcit, d-Glukose, Fruktose, Galaktose, Maltose, Rohrzucker, Dextrin.

Es können demnach stereoisomere Zucker und Hexite ganz verschieden wirken, wobei allerdings die allgemeine bessere Nährtauglichkeit der Wirkung auf Zygotenbildung ziemlich parallel zu gehen scheint. Überdies sind auch die optimalen Konzentrationen für die einzelnen Stoffe nicht gleich, und für Traubenzucker und Dulcit wurden die niedrigsten Optima ($\frac{1}{2}$ —1 Proz.) gefunden. Auch wirken die Zygotenbildung begünstigenden Kohlenhydrate nicht im Vereine mit beliebigen Stickstoffquellen; so war Rohrzucker (3 Proz.) wohl mit 2 Proz. Asparagin, KNO_3 , NH_4NO_3 , Harnsäure wirksam, aber nicht mit Tyrosin, Leucin, Harnstoff, Kreatin u. a. Freie Säure im Überschuß, besonders wenn das Anion nicht als C-Quelle tauglich ist, hemmt die Zygotenbildung.

Bei *Saprolegnia mixta* zeigte KLEBS⁴⁾, wie die Zoosporenbildung als Reizeffekt bei plötzlicher Nahrungsentziehung auftritt; in stetig erneuerter Nährlösung bleibt das Mycel steril. Eiweißstoffe wirken hier

1) G. KLEBS, Beding. d. Fortpflanzung b. einigen Algen u. Pilzen, 1896, p. 446. — 2) SCHOSTAKOWITSCH, Flora 1897, Erg.-Bd., p. 88. — 3) KLEBS, Jahrb. wiss. Bot., Bd. XXXII, Heft 1 (1898); Bot. Ztg., 1902, Bd. II, p. 177. Auch R. FALCK, Cobns Beitr. Biol., Bd. VIII, Heft 2, p. 213 (1901). — 4) KLEBS, Jahrb. wiss. Bot., Bd. XXXIII, Heft 4 (1899). Vgl. auch ibid. Bd. XXXV, Heft 1 (1900).

sehr günstig auf das Mycelwachstum und gestatten dementsprechend erst in sehr starker Verdünnung Zoosporenbildung. Analog wirkt Gelatine, und auch die Aminosäuren gestatten um so weniger Zoosporenbildung, je besser sie in ihrem Nähreffekte sind: die Zoosporenbildung erfolgt noch in 0,1 Proz. Glykokoll und 0,005 Proz. Leucin. In Kohlenhydratlösungen hört die Zoosporenbildung erst bei viel höheren Konzentrationen auf (5 Proz. Saccharose). Nach längerem Aufenthalte in guten Nährlösungen, wenn viele Stoffwechselendprodukte im Substrate angesammelt sind, oder schon bei kürzerem Aufenthalte in Flüssigkeiten von minder großem Nährwert (N-Armut) ist das Mycel nicht mehr so befähigt, mit Zoosporenbildung zu reagieren. Geringe Giftmengen schädigen die Zoosporenbildung früher als das Wachstum. Auch Oogonien bildet *Saprolegnia* bei beständiger Zufuhr frischer Nahrung nicht aus. In nahrungsarme Medien versetzt, schreitet jedoch ein kräftiges Mycel binnen wenigen Tagen zur Oogonienbildung. Am besten verwendet man zur Erzielung der Oogonien gute Nährlösungen in Konzentrationen, welche Zoosporenbildung nicht mehr gestatten. Besonders Phosphate reizen kräftig zur Oogonienbildung; ja Antheridien bilden sich in phosphatarmen Nährlösungen überhaupt nicht aus. Ausgezeichnete Antheridienproduktion wurde auf reinen Hämoglobinlösungen beobachtet. Gemmen erscheinen wesentlich durch starken Nahrungsmangel veranlaßt.

Über Pleomorphismus bei verschiedener Ernährung sind auch die Angaben von WAELSCH¹⁾ über *Trichophyton* zu vergleichen. Nähere Einsicht besteht in keinem der angeführten Fälle, und man muß sich vergegenwärtigen, daß möglicherweise die verschiedene Ernährungsweise erst den Anstoß zur Produktion derjenigen Stoffe und derjenigen Stoffquantitäten in der Zelle gibt, welche die eigentliche Reizursache für den formativen Erfolg abgibt. Mit der Kenntnis der Nahrung ist noch immer nicht die nähere Kenntnis der chemischen Reizursache gegeben.

Desgleichen liegen für Algen bereits viele wichtige Erfahrungen über Chemomorphosen vor. RICHTER²⁾ sah bei der Kultur von *Oscillaria Frölichii* in Kochsalzlösung Abrundung der Zellen und Kugelbildungen, welche von der ursprünglichen Gallertscheide umhüllt blieben. *Zygnema*-fäden werden in Salzkulturen viel dicker, *Mougeotia* zeigt oft unregelmäßige Ausstülpungen und Kniebildungen; *Tetraspora explanata* bildet größere Zellen unter teilweiser Aufgabe der Tetradenbildung, mit besonderen Gallerthüllen um jede Zelle; *Stichococcus* bildet in 4 Proz. NaCl vierzellige, an *Rhaphidium* erinnernde Verbände; *Cladophora* zeigt leistenartige Vorsprünge der Zellwand. Bei *Spirogyra majuscula* konstatierte BOKORNY³⁾ unter verschiedenen Ernährungsbedingungen Variation der Gesamtform und Länge der Zellen, Lage und Breite der Chlorophyllbänder. In kalifreier Lösung zerfielen die Fäden in einzelne Zellen; Bittersalz rief verzweigte Fäden hervor. Die Zoosporenbildung von *Vaucheria* wird nach KLEBS⁴⁾ bei Nahrungsmangel leichter sistiert als das Wachstum. In Mineralsalzlösung von 0,7 Proz. an wächst *Vauch. repens* gut, bildet jedoch keine Zoosporen; bei *V. clavata* liegt die Grenze über 1,5 Proz. Versetzung in Nährlösung von geeigneter Konzentration aus Wasser regt die Zoosporenbildung an. Bei Kultur in Zuckerlösung im Dunklen erlischt allmählich die Neigung zur Zoosporen-

1) L. WAELSCH, Arch. Dermatol. u. Syphil., Bd. XXXVII (1896). —

2) RICHTER, Flora 1892, p. 4. — 3) TH. BOKORNY, Biol. Centr., Bd. XII, p. 321 (1892). — 4) G. KLEBS, Beding. d. Fortpfl. (1896).

bildung. Das sonst unschädliche Kampferwasser verhindert die Zoosporenbildung; ebenso unterdrückt schwache Alkaleszenz des Mediums (0,05 Proz. K_2CO_3) die Zoosporenbildung; aber nicht das Wachstum. Auf die Bildung der Geschlechtsorgane von *Vaucheria* (Lichtzutritt ist hierbei in jedem Falle unerlässlich) wirken Zuckerlösungen förderlich: 4 Proz. Saccharose, 2 Proz. Trauben-, Invert- oder Malzzucker, 1 Proz. Mannit oder Dulcit. Die Wirkung erlischt allmählich bei steigender Konzentration, so daß über 10 Proz. Saccharose bereits wirkungslos ist. Anorganische Salze verzögern die Bildung der Geschlechtsorgane und fördern das vegetative Wachstum.

Hydrodictyon utriculatum erzeugt sicher Zoosporen, wenn es in heller Beleuchtung in $\frac{1}{2}$ —1-proz. Nährlösung kultiviert und sodann in Wasser versetzt wird. Zucker vermag hierbei die Lichtwirkung nicht allgemein zu ersetzen, doch wirkt Maltose stark auf die Zoosporenbildung. Gametenbildung läßt sich bei Netzen mit schwacher Neigung zur Zoosporenbildung, wie es im Sommer bei Freilandexemplaren oder in größeren Kulturgefäßen erzogenen Algen der Fall ist, durch hellen sonnigen Stand in relativ wenig Wasser erreichen. Verdünnte Rohrzuckerlösung fördert den Prozeß stark, *Spirogyra* bringt man zur Konjugation, wenn man sie in 2—4-proz. Rohrzuckerlösung hell sonnig aufstellt. Nährsalze hemmen die Konjugationsneigung. Bei *Oedogonium* konnte KLEBS feststellen, daß die einmal erregte Zoosporenbildung in Rohrzuckerlösung länger andauert als in Wasser. Die geschlechtliche Vermehrung wird durch organische Salze gehemmt. Auch bei *Ulothrix* bewirkt 2—4 Proz. Saccharose längeres Andauern der Zoosporenbildung. *Horridium nitens* zeigt bei Mangel an Nährsalzen Fadenzerfall; hierbei spielt Mangel an Kalk eine Rolle. *Conferva* läßt die Zoosporenbildung stark durch Maltose und noch mehr durch Inulin befördern, wobei die Konzentration innerhalb weiter Grenzen keine Rolle spielt; hierbei ist Ausschluß des Lichtes erforderlich. Andere Zuckerarten wirken nur beim Übergang von Licht in Dunkel, und sind unwirksam bei anhaltend verdunkelten Conferven, z. B. Trauben-, Frucht-, Rohrzucker, Mannit u. a. Gehemmt wird die Zoosporenbildung durch Glycerin, Glykogen, Harnstoff, Glykokoll, Asparagin u. a. Stoffe.

Bei *Chlamydomonas* ließ sich durch Mangel an Nährsalzen sicher Gametenbildung hervorrufen; andererseits wird die geschlechtliche Vermehrung schon durch 0,05-proz. Nährsalze gehemmt. Einfluß der Sauerstoffspannung soll nach KOLDERUP-ROSENVINGE¹⁾ die Keimungsrichtung bei dem *Fuaceenembryo* bestimmen. Die Rhizoiden bilden sich auf der Seite der geringeren Sauerstofftension, der apikale Pol auf der gegenüberliegenden Seite.

Von formativen Reizerfolgen bei Moosen seien die interessanten Erfahrungen BENECKES²⁾ für *Lunularia* namhaft gemacht. Im N-Hunger (weniger im PO_4 -Hunger) bleiben die Sprosse kleiner, während die Rhizoiden sich mächtig verlängern. *Riccia fluitans* besitzt auf reinem Wasser und auf N-freien Lösungen reichlich Rhizoiden, welche auf vollständigen Nährsalzlösungen nur ganz vereinzelt erscheinen.

Für die Farne wurde zuerst durch PRANTL³⁾ der hochgradige Einfluß der Ernährung auf die Ausbildung der Geschlechtsorgane auf den Prothallien dargetan. *Osmunda* sowie *Ceratopteris*sporen erzeugen auf

1) L. KOLDERUP-ROSENVINGE, Just bot. Jahresber., 1888, Bd. I, p. 100. —

2) W. BENECKE, Bot. Ztg., 1904, Bd. I, p. 30. — 3) K. PRANTL, Bot. Ztg., 1881, p. 753.

destilliertem Wasser oder stickstofffreien Lösungen nur ameristische Prothallien, ausschließlich Antheridien tragend, während auf vollständiger Nährlösung meristische Prothallien mit beiderlei Geschlechtsorganen entstehen. Ameristische männliche Prothallien auf vollständige Nährlösung gebracht, bilden nachträglich noch Archegonien aus. Auf Ammonnitrat gedeihen die Prothallien nur kümmerlich.

Formative chemische Reizwirkungen sind auch von Phanerogamen in großer Zahl bekannt, wenn auch manche Vorkommnisse, wie die als „Galmeiveilchen“ beschriebene Form der *Viola lutea* (var. *multicaulis*¹⁾), kaum als chemische Reizerfolge gedeutet werden können, sondern anderweitigen formativen Faktoren ihre Entstehung verdanken.

Durch anorganische Verbindungen erzeugte Chemomorphosen lassen sich namentlich an dem Wurzelsystem von Wasserkulturpflanzen unter verschiedenen Ernährungsbedingungen leicht hervorrufen. Die Länge der Wurzelverzweigungen, die Dicke der Wurzeln, die Zahl der Wurzelhaare, der Gesamthabitus des Wurzelsystems ändern sehr leicht ab unter Darreichung von verschiedenen Salzmischungen, und es sind viele Angaben über diese formativen Erfolge in den Arbeiten von PETHYBRIDGE²⁾, GERNECK³⁾ zusammengestellt. Von besonderem Interesse ist die Überverlängerung der Wurzeln bei N-Mangel, welche als „Etiement aus Stickstofflunger“ bezeichnet wurde, und allen Forschern, die sich mit den biologischen Verhältnissen der Wurzeln befaßten, aufgefallen ist⁴⁾. Dies ist eine kombinierte Reizerscheinung, deren Vorbedingung N-Mangel ist, welche aber hinsichtlich ihrer näheren Ursachen noch nicht näher aufgeklärt werden konnte. Ob sie in jeder N-freien Lösung auftreten muß, ist noch sehr die Frage. Aber auch die Sprosse und Blätter zeigen mannigfache Beeinflussungen durch die Art der Nährsalzmischung. Anatomische Veränderungen, wie Variabilität in Zahl und Wandverdickung der Bastfasern, Beschaffenheit des Holzteiles, Größe von Rindenparenchymzellen sind in den Studien von DASSONVILLE⁵⁾ ausgiebig berücksichtigt. Zu den formativen chemischen Reizerfolgen gehören natürlich auch die auffälligen anatomischen Eigentümlichkeiten der an ihr salzreiches Substrat in der Lebensweise angepaßten Halophyten, über welche LESAGE⁶⁾ besonders ausführlich berichtet hat.

Auch die als Nanismus bezeichnete kümmerliche Ausbildung von Pflanzen gehören mit zu chemischen formativen Erfolgen, da niemals die geringe Größe allein, sondern auch verschiedene Formabweichungen hierbei als Reizwirkungen mangelhafter Ernährung erscheinen [MÖLLER, FRANK⁷⁾].

Vielleicht laufen auch die von LEMSTRÖM⁸⁾ durch elektrische Ströme erzielten Erfolge auf Wachstum und Organausbildung von Kulturpflanzen wesentlich auf chemische Reizung durch elektrolytische Produkte hinaus.

1) H. HOFFMANN, Bot. Ztg., 1875, p. 628; Untersuch. üb. Variation (1877), p. 36. — 2) G. H. PETHYBRIDGE, Bot. Centr., Bd. LXXXVII, p. 235 (1901). — 3) R. GERNECK, Just bot. Jahresber., 1902, Bd. II, p. 301. Auch F. SCHWARZ, Zeitschr. Forst- u. Jagdwesen, 1892, p. 88. — 4) Vgl. bes. NOLL, Sitz.-Ber. Niederrhein. Ges. Bonn, 1901; PROBST, Dissert. Basel, 1901; BENECKE, l. c., p. 38, wo ausführliche Literaturangaben zusammengestellt sind. — 5) DASSONVILLE, Compt. rend., Tome CXXV, p. 794 (1897); Tome CXXVI, p. 856 (1898); Rev. gén. Bot., Tome VIII, p. 284 (1896); Tome X, p. 109 (1898). — 6) LESAGE, Rev. gén. Bot., Tome II, p. 55 (1890). — 7) H. MÖLLER, Landw. Jahrb., Bd. XIII, p. 167 (1884); FRANK, Pflanzenkrankheiten, Bd. I, p. 271 (1895). — 8) S. LEMSTRÖM, Elektrokultur, Berlin 1902.

Interessante Untersuchungen über den Einfluß der mineralischen Ernährung auf die Ausbildung des Geschlechtes bei diözischen Pflanzen verdanken wir LAURENT¹⁾. Allerdings waren positive Erfolge nur bei *Spinacia* erreichbar, während *Cannabis* und *Mercurialis* auf die Düngungsversuche nicht in bestimmter Richtung reagierten. Eine stickstoff- oder kalkhaltige Düngung erzeugte bei Spinat mehr männliche Pflanzen, während nach Darreichung von Kali oder Phosphat die weiblichen Pflanzen zahlreicher erschienen. Aber auch auf die Embryonen der gedüngten Pflanzen erstreckte sich die Beeinflussung, indem die Samen der mit N-Dünger versehenen Pflanzen mehr weibliche als männliche Individuen ergaben, und bei den mit K, PO_4 oder Ca versehenen Pflanzen das Gegenteil gefunden wurde. Hierbei ist allerdings zu beachten, daß *Spinacia* keine diöische Pflanze ist, sondern stets einige Zwitterblüten entwickelt; deswegen sind die direkten Erfolge der Düngungsversuche von LAURENT kaum anders als wie als Unterdrückung der männlichen, beziehungsweise weiblichen Geschlechtsorgane vieler Blüten aufzufassen, nicht aber als Erzeugung rein eingeschlechtlicher Individuen. Eine Modifikation des Geschlechtes bei typisch diözischen Pflanzen durch chemische Reizerfolge zu erlangen, ist bis jetzt kaum gelungen²⁾.

Bei der gänzlich unzureichenden Kenntnis von der Natur des formativen Reizerfolges muß hier noch von einem näheren Eingehen auf die Gallbildungen, Cecidien, überhaupt die Deformationen durch parasitische Pilze etc. abgesehen werden. Die Annahme von BELJERINCK³⁾, daß von dem Gallinsekt sezernierte Reizstoffe den Anlaß zu den oft so mächtigen Gewebswucherungen geben, welche seitens der Pflanze als Gallen um das abgelegte Ei herum gebildet werden, ist in der Tat sehr wahrscheinlich; doch ist es gänzlich unbekannt, welche Substanzen etwa in Frage kommen könnten. Für die biochemische Behandlung ist dieses Thema kaum reif, noch weniger die anderen durch mutualistische und feindliche Wechselwirkungen verschiedener Tiere und Pflanzen erzeugten formativen Reizerfolge, über die die leitenden physiologischen Gesichtspunkte durch PFEFFER⁴⁾ in trefflicher Weise entwickelt worden sind.

§ 10.

Chemische Reizerfolge beim Befruchtungsvorgange.

Bis vor kurzer Zeit lag das Studium der Vorgänge, welche sich bei der Vereinigung von männlicher und weiblicher Geschlechtszelle abspielen und die schließlich zur Entwicklung des Embryos aus dem Produkte der Vereinigung führen, ausschließlich auf dem Felde der Morphologie. Die ausgezeichneten histologischen Studien zahlreicher Forscher, ihnen voran auf zoologischem Gebiete HERTWIGS und BOVERIS, auf botanischem Gebiete STRASBURGERS, haben ein außerordentlich merkwürdiges und kompliziertes, in seinen wesentlichen Zügen äußerst gleichförmig bei Pflanzen und Tieren wiederkehrendes Bild des Befruchtungsvorganges entrollt, in welchem die Zellkerne eine dominierende Rolle spielen, so daß die Stoffe des Kernes, die Nukleine, als das wichtigste bei der Vererbung von Eigenschaften von den Geschlechtszellen auf

1) E. LAURENT, Compt. rend., Tome CXXXVII, p. 689 (1903). — 2) Vgl. hierzu PFEFFER, Physiologie, 2. Aufl., Bd. II, p. 251 (1901). — 3) BELJERINCK, Bot. Ztg., 1888, p. 20. — 4) PFEFFER, l. c., Bd. II, p. 209 ff.

den Embryo maßgebende Agens betrachtet zu werden pflegen [HERTWIG¹⁾]. BOVERI und STRASBURGER zeigten aber in neuerer Zeit, daß die Anregung zur Weiterentwicklung im befruchteten Ei von den Centrosomen und dem Kinoplasma auszugehen scheint. Und so stellt sich der Befruchtungsprozeß dem Morphologen als eine Vereinigung organisierter Elemente dar, welche gleichzeitig die Einrichtungen birgt, welche nötig sind, um die Weiterentwicklung der befruchteten Eizelle zu gewährleisten²⁾. Bei voller Anerkennung dieses Standpunktes erscheint es aber auch gleichzeitig geboten, die Befruchtung und ihre Konsequenzen als kompliziertes System von Reizphänomenen anzusehen³⁾, in welchem Reizerfolge der verschiedensten Art bedeutungsvollen Anteil besitzen.

Daß chemische Reizerfolge, ausgelöst durch Stoffe der Samenzellen, in Frage kommen könnten, war lange Zeit ein naheliegender Gedanke, ohne daß exakte Forschung in dieser Richtung hätte irgendwie einsetzen können. Folgenreich war hier die namentlich auf zoologischem Gebiete⁴⁾ gemachte Wahrnehmung, daß unbefruchtete Eizellen durch verschiedenartige chemische Reizungen zur parthenogenetischen Weiterentwicklung angeregt werden können. Während die ersten Versuche von HERTWIG, MORGAN, TICHOMIROFF, DEWITZ, KOULAGINE⁵⁾, welche sich meist kleiner Giftmengen als Reizstoffe bedienten, eine parthenogenetische Entwicklung verschiedener Tiereier nicht über die ersten Teilungsstadien hinaus erreicht hatten, gelang es LOEB⁶⁾ 1899 auf einem neuen Wege zu zeigen, daß man Eier von *Arbacia* bis zum Pluteusstadium parthenogenetisch sich entwickeln lassen kann, wenn man sie auf mehrere Stunden in eine $\frac{20}{8}$ -Normallösung von Magnesium-

chlorid in Seewasser einlegt. Das $MgCl_2$ läßt sich durch viele andere Stoffe (KCl, $CaCl_2$, NaCl, Harnstoff, Rohrzucker u. a. in geeigneten Konzentrationen) ersetzen, wobei Ionisierung keine Rolle spielt, so daß man am ehesten einen osmotischen Reiz vermuten darf, welcher zur Weiterentwicklung des Eies führt. Analoge Erfolge konnte LOEB auch bei dem Anneliden *Chaetopterus* erzielen. Es gelang weiter aufzufinden, daß bei dem *Chaetopterus* auch sehr geringe Mengen K-Ionen oder H-Ionen in derselben Richtung wie die osmotischen Reize wirksam sind. H-Ionen sind allein imstande, bei dem Seestern *Asterias* auf parthenogenetischem Wege Erreichung des Gastrulastadiums zu ermöglichen; bei *Amphitrite* (Annelide) gelang die Züchtung parthenogenetischer Larven durch Ca^{++} -Ionen. Es steht zu hoffen, daß sich auch botanische

1) O. HERTWIG, *Jenaische Zeitschr. Naturwiss.*, Bd. XVIII, p. 2 (1885). — 2) Vgl. STRASBURGER, *Bot. Ztg.*, 1901, Bd. II, Sp. 359; BOVERI, *Verhandl. Naturf. Vers. Hamburg*, 1901, Bd. I, p. 44. — 3) Vgl. die treffenden Bemerkungen von SOLMS-LAUBACH, *Bot. Ztg.*, 1900, Bd. II, p. 377. Kritisches auch bei O. HERTWIG, *Sitz.-Ber. Berlin. Akad.*, 1905, p. 370. — 4) Literaturübersicht bei FÜRTH, *Vergl. chem. Physiol. d. nied. Tiere*, 1903, p. 602. — 5) O. u. R. HERTWIG, *Zelle u. Gewebe*, Bd. I, p. 289; MORGAN, *Arch. Entwicklungsmechan.*, Bd. VIII, p. 448 (1899); TICHOMIROFF, *Boll. mens. Bachicolt. Padova*, 1886; DEWITZ, *Biol. Centr.*, Bd. VII, p. 93 (1887); KOULAGINE, *Zoolog. Anzeig.*, Bd. XXI, p. 653 (1898). — 6) J. LOEB, *Amer. Journ. physiol.*, Vol. III, p. 434; Vol. IV, p. 178 (1900); Vol. IV, p. 423 (1901); *Pflüg. Arch.*, Bd. CIII, p. 257 (1904); LOEB, FISCHER u. NELSON, *Pflüg. Arch.*, Bd. LXXXVII (1901), p. 594. Ferner HUNTER, *Amer. Journ. physiol.*, Vol. VI, p. 177 (1901); A. WASSILIEFF, *Biol. Centr.*, Bd. XXII, p. 758 (1902); LYON, *Amer. Journ. physiol.*, Vol. IX, p. 308 (1903); Y. DELAGE, *Compt. rend.*, Tome CXXXV, p. 570, 605 (1902); Tome CXXXVII, p. 473 (1903); C. VIGUIER, *ibid.*, Tome CXXXVI, p. 1687 (1903); J. LOEB, *Studies in General Physiol.* Chicago, 1905; M. H. FISCHER, *Pflüg. Arch.*, Bd. CVI, p. 229 (1905).

Beispiele diesen schönen Entdeckungen anreihen lassen werden. Die Entwicklung unbefruchteter Eizellen unter dem Einflusse von Reizmitteln ist nun wohl im großen ganzen eine Beschleunigung eines Vorganges, welcher sich ohne Zutun eines Reizmittels oder der Samenzelle selbst nur höchst langsam und unvollständig abspielt. Dafür sprechen auch die natürlich vorkommenden Fälle von Neigung zu Parthenogenesis. Bei manchen Saprolegnien kommen kaum jemals Oogonien zur Befruchtung, und sie entwickeln sich ohne letztere regelmäßig und normal weiter. Aber auch bei höheren Pflanzen hat sich durch neuere Forschungen Parthenogenesis häufiger ergeben, als man noch bis vor kurzem angenommen hatte. Eine Neigung zur Parthenogenesis unter bestimmten Lebensbedingungen liegt aber auch vor, wenn sich in Spirogyrafäden bei Einwirkungen von Zucker- oder Salzlösungen Förderung von Parthenosporenbildung zeigt [KLEBS¹⁾]. In allen diesen Fällen mögen gewisse Hemmungen für die Entwicklung mehr oder weniger wegfallen, die sonst in den Fällen, wo natürliche Parthenogenesis nicht vorkommt, vorhanden sind. LOEB²⁾ hat die Ansicht geäußert, daß in den Fällen normal stattfindender Parthenogenesis der Reifungsprozeß selbst Stoffe produziert, welche analog den oben angeführten osmotischen und chemischen Reizursachen eine Weiterentwicklung der Eier ohne Befruchtung veranlassen. LOEB führte auch den interessanten Nachweis, daß man den schon nach wenigen Stunden in Seewasser erfolgenden Tod unbefruchteter reifer Seesterneier aufhalten kann, wenn man den geringen Gehalt des Seewassers an OH-Ionen durch etwas Säurezusatz äquilibriert. Die Eier vollenden dann nicht ihre normale Reifung, ohne daß sie getötet werden. LOEB meint deshalb, daß der normale Reifungsprozeß der Eier ein Vorgang ist, welcher zum Tode führt, wenn nicht die Befruchtung oder ein derselben analog wirkender Reiz diese Vorgänge paralyisiert. Wenn unreife Eier auf geringe Mengen von H-Ionen mit Reifungseinstellung, reife Eier hingegen aber im Gegenteil mit parthenogenetischer Weiterentwicklung antworten, darf man daraus entnehmen, daß die Reizstimmung in verschiedenen Ausbildungsstadien nicht gleich ist. Will man LOEBs obige Auffassung der natürlich stattfindenden Parthenogenesis aufrecht halten, so muß angenommen werden, daß die wirksamen Stoffe hier nur auf die reifen Eizellen einzuwirken vermögen. Wie jeder ontogenetische Entwicklungsprozeß, so ist auch die Ausbildung der Eizelle und ihre Entwicklung zum Embryo ein außerordentlich verwickeltes Wechselspiel zwischen reagierendem Organismus und äußeren Reizen, welches durch die variable Reaktionsfähigkeit des ersten Aufhellungsversuchen große Schwierigkeiten entgegenstellt.

Das Gelingen künstlicher Parthenogenesis durch chemische Reize fordert natürlich auf, die Möglichkeit zu prüfen, ob nicht auch bei der natürlichen Befruchtung chemische Reizerfolge eine Rolle spielen. Schon 1785 hatte SPALLANZANI³⁾ beobachtet, daß eine Sperma enthaltende Wasserprobe nach starkem Schütteln verminderte Wirksamkeit zeigt. Über diesen großes historisches Interesse bietenden Versuch sagt SPALLANZANI folgendes: „J'ai pensé que peut être l'agitation faisoit sortir de l'eau les particules spermatiques volatilisées: mais, quoique la bouteille où l'on agite l'eau spermatisée soit bouchée hermétiquement

1) KLEBS, Beding. d. Fortpfl. (1896), p. 245. — 2) J. LOEB, Pflüg. Arch., Bd. XCIII, p. 59 (1902). — 3) SPALLANZANI, Expérienc. pour serv. à l'histoire de la génération des animaux et des plantes, Genève 1785, p. 309.

le vertu fécondante n'en est pas moins ôtée.“ In weiteren Versuchen stellte er fest, daß das spermahaltige Wasser, auf verschiedene Art filtriert, sehr an Wirksamkeit verliert, und durch mehrfache Papierlage filtriert, die Wirksamkeit ganz einbüßt. Es ist bekannt, wie in der Folge bei allen vielzelligen Tieren und Pflanzen die Existenz von Samenzellen als Träger der Befruchtung festgestellt worden ist, und wie das Befruchtungsproblem ausschließlich der Morphologie zufiel. Erst die Erfolge mit künstlicher Parthenogenesis wiesen wieder auf die Anstellung von Versuchen hin, welche entscheiden sollten, ob im Sperma chemische Befruchtungsreizstoffe vorkommen. In der Tat gelang es WINKLER¹⁾ zu zeigen, daß Seeigelsperma an destilliertes Wasser Stoffe abgibt, welche die Eier zur Furchung anregen; die Wirksamkeit des Spermaextraktes wird durch Kochen, sowie durch 10–15-proz. Kochsalzlösung aufgehoben. Als bald trat auch die Meinung verschiedener Forscher zutage, Enzyme im Sperma anzunehmen, welche als Befruchtungsreize wirken. So nahm PIÉRI²⁾ eine wasserlösliche „Ovulase“ an, und DUBOIS³⁾ ließ die „Spermase“ der Seeigel-Spermatozoen auf die im Ei vorhandene „Ovulose“ einwirken. Doch ist es GIES⁴⁾ nicht gelungen, die Existenz von Befruchtungsenzymen zu bestätigen. Es muß demnach die von LOEB ebenfalls geäußerte Meinung, wonach katalytisch wirksame Stoffe des Spermas als Befruchtungsreiz mit in Betracht kommen, noch weiter geprüft werden. Der Magnesiumgehalt von Samen und Eiern des Seeigels bietet nach DELAGE⁵⁾ keine Differenzen. Da nun nach MIESCHER und SCHMIEDEBERG⁶⁾ über 96 Proz. des Lachssperma aus nukleinsaurem Protamin besteht, so hat WINKLER in Erwägung gezogen, ob nicht die chemische Reizwirkung des Sperma auf den Salzen der Nukleinsäuren beruht. Solange hierfür aber nicht der definitive Beweis erbracht ist, darf man natürlich nicht aus dem Umstande, daß die Nukleinsäureverbindungen die Hauptmasse des Sperma bilden, auf ihre überwiegende Bedeutung als Reizursache schließen. Wie erwähnt, schrieben die Morphologen zuerst dem Chromatin der Zellkerne die führende Rolle bei der Befruchtung zu; als die Identität der Hauptmasse der Chromosomen mit Nuklein ausgesprochen war [KOSSEL⁷⁾], wurde die von SACHS⁸⁾ schon 1882 vertretene Ansicht, daß die Befruchtung auf Nukleinzufuhr zur Eizelle hinauslaufe, zur allgemein herrschenden. Es handelte sich nun um die Entscheidung, ob die normale Kernverschmelzung mit ihren verwinkelten gesetzmäßigen Erscheinungen mit zum Wesen der Befruchtung gehöre. Hierin war die 1887 von HERTWIG⁹⁾ gemachte, von BOVERI¹⁰⁾ ausgebaute Beobachtung bedeutungsvoll, daß kernlose Fragmente der Eizellen durch Sperma zur Furchung angeregt werden können und völlig normale Embryonen liefern. Da nunmehr die Kernverschmelzung nicht mehr für unentbehrlich zum Befruchtungseffekt gelten konnte, nahm BOVERI an, daß das Centrosom der Spermazelle das leitende Agens bei der Weiterentwicklung darstellt und den Vor-

1) H. WINKLER, Nachricht. kgl. Gesellsch. Wiss. Göttingen, math.-phys. Kl., 1900, Heft 2; Jahrb. wiss. Bot., Bd. XXXVI, p. 764 (1901). — 2) J. B. PIÉRI, Archiv. zool. expériment. et gén. (3), Tome VII, p. XXIX (1899). — 3) DUBOIS, Compt. rend. soc. biol., Tome LII, p. 197 (1900). — 4) W. J. GIES, Amer. journ. physiol., Vol. VI, p. 53 (1901). — 5) J. u. M. DELAGE, Compt. rend., Tome CXXXI, p. 1227 (1901). — 6) SCHMIEDEBERG in MIESCHER Histochem. u. physiol. Arbeit. (1897), Bd. II, p. 386. — 7) KOSSEL, Arch. Anatom. Physiol., 1893, p. 158. — 8) J. SACHS, Vorlesungen üb. Pflanzenphysiol., 1. Aufl. (1882), p. 943. — 9) O. u. R. HERTWIG, Jenaische Zeitschr. Naturwiss., Bd. XX, p. 120 (1887); *ibid.*, p. 477. — 10) TH. BOVERI, Sitz.-Ber. Gesellsch. Morph. Phys. München, Bd. V, p. 73 (1889).

gang dirigiert. In Fällen von Parthenogenesis muß das Centrosom aber aus dem Cytoplasma der Eizelle neu entstehen und seine Funktion in analoger Weise antreten. Hier für uns haben die Effekte der Vereinigung des Sperma mit kernlosen Eizellfragmenten, welche später noch von DELAGE¹⁾ als „Merogonie“, von RAWITZ²⁾ als „Ephebogenesis“ beschrieben worden sind, jedenfalls die Bedeutung, daß Reaktionen zwischen männlichen Kernsubstanzen und weiblichen Kernsubstanzen zur Befruchtung nicht notwendig stattfinden müssen.

Eine weitere wichtige Seite des so überaus interessanten Befruchtungsproblems ist die Spezifität der Spermawirkung auf die Eizelle derselben Art oder höchstens sehr nahe verwandter Species. Für die Tatsache, daß fremdes Sperma unwirksam ist, sind die schönen Untersuchungen von DUNGERN³⁾ von Bedeutung, welche feststellten, daß die Spermatozoen von Seeigelarten ihre Bewegungsfähigkeit sofort einbüßen, wenn man ihnen eine genügende Menge Seestern-Eisubstanz darreicht. Diese Gifte sind keine durch Hitze leicht zerstörbaren Stoffe; sie werden durch Stoffe des normalen Kaninchenserums wie Toxine durch Antitoxine gebunden und unwirksam gemacht. Man kann in der Tat denn auch hier und da nach Zusatz von Seeigelspermatozoen und Kaninchenserum zu Asteriasiern an letzteren einige Zellteilungen wahrnehmen, ohne daß aber ein richtiger Bastardierungseffekt zutage treten würde. Das Asteriasgift ist übrigens auch im Hautschleim dieses Seesternes enthalten. Nach v. DUNGERN enthalten die Seesterneier in ihrem Plasma aber auch Agglutinine, welche auf Seeigelspermatozoen wirken und auf das eigene Sperma wirkungslos sind; schließlich sollen in den Eiern Stoffe vorhanden sein, welche die Reaktionsfähigkeit der eigenen Spermatozoen etwas herabsetzen, so daß sie auf verschiedene Bewegungsreize nicht so stark reagieren wie fremdes Sperma: dadurch werden die eigenen Spermatozoen eher in die Lage versetzt, ohne Ablenkung auf die Eizelle zuzueilen, während die fremden leicht abgelenkt werden können. Nun ist aber die wirkliche Befruchtung von Seeigeleiern mit Seesternsperma experimentell tatsächlich möglich, wie in jüngster Zeit durch eine glänzende Entdeckung von LOEB⁴⁾ gezeigt wurde. LOEB stellte zunächst fest, daß Eier von *Strongylocentrotus* mit dem eigenen Samen nur dann künstlich befruchtet werden können, wenn eine geringe Konzentration von OH-Ionen geboten wird. Man nimmt Seewasser oder VAN 'T HOFFsche Lösung [100 NaCl, 7,8 MgCl₂, 3,8 MgSO₄, 2,2 KCl, 2,0 CaCl₂ in der Konzentration von 0,5 Mol] mit 0,1—0,2 ccm $\frac{1}{10}$ -Normal-NaOH oder 0,4—2,0 ccm $\frac{5}{8}$ Mol NaHCO₃ auf 100 ccm Lösungsmittel. Steigert man aber die OH-Konzentration auf 0,3 bis 0,4 ccm $\frac{1}{10}$ -Normal-NaOH, so sind die Eier gegen eigenes Sperma immun, lassen sich jedoch durch Asteriasperma erfolgreich befruchten. Die entstehenden Larven sind, ähnlich wie die parthenogenetisch gebildeten, kurzlebig und nicht widerstandsfähig. Die normale Befruchtung scheint demnach Bedingungen zur Erzielung erhöhter Resistenz zu schaffen. Übrigens haben Versuche von RONDEAU-LUZEAU⁵⁾ auch für

1) Y. DELAGE, Compt. rend., Tome CXXVII, p. 528 (1898); Arch. zoolog. exp. (3), Tome VII, p. 383, 511 (1899). — 2) B. RAWITZ, Arch. Entwicklungsmech., Bd. XII, p. 454 (1901); WINKLER, l. c. (1901) erzielte Merogonie bei *Cystosira barbata*: bisher der einzige Fall auf botanischem Gebiete. — 3) E. v. DUNGERN, Zeitschr. allgem. Physiol., Bd. I, p. 34 (1901). — 4) J. LOEB, Pflüg. Arch., Bd. IC, p. 323 (1903); Univ. Californ. Publ. Physiol., Vol. I, No. 11, p. 83 (1904); Vol. II, p. 83 (1905). Vgl. auch C. HERBST, Mitteil. zool. Stat. Neapel, Bd. XVI, p. 445 (1904). — 5) RONDEAU-LUZEAU, Compt. rend. soc. biol., Tome LIII, p. 433 (1901).

unbefruchtete Froscheier ergeben, daß Veränderungen in der umgebenden Flüssigkeit auf dieselben weit energischer wirken, als auf befruchtete Eier. Unerläßlich für die Befruchtung fand LOEB die Kationen Ca und Na, von Anionen Cl und OH; die übrigen Bestandteile der VAN 'T HOFF'schen Lösung kann man ohne Schaden weglassen. LOEB wirft die Frage auf, ob nicht das Meerwasser früherer geologischer Epochen der Bastardierung günstiger gewesen sei, als es zur Zeit der Fall ist!

Wie man sieht, bietet die junge „Biochemie des Befruchtungsvorganges“ bereits eine Fülle anregender Probleme, welche uns ein viel besseres Verständnis der biologischen Bedeutung der Befruchtung zu verschaffen bestimmt sind, als es bisher durch die einseitige morphologische Bearbeitung geliefert werden konnte. Daß zur weiteren erfolgreichen Fragestellung aber morphologische und physiologisch-chemische Methodik Hand in Hand herangezogen werden müssen, halte ich allerdings für unerläßlich.

§ 11.

Chemische Reizerfolge in Form von Reaktionsbewegungen.

Es kann hier nicht unsere Aufgabe sein, eine eingehende Behandlung der chemischen Reizerfolge, die als Reaktionsbewegungen von Pflanzen zutage treten, nach dem Stande der modernen Physiologie zu liefern, da die chemische Methodik nicht in allen Gebieten dieses reiz-physiologischen Themas anwendbar ist und sich eigentlich darauf bisher beschränkt hat, gesetzmäßige Beziehungen zwischen der Natur der Reizursache als chemischen Stoff und dem physiologischen Reaktionserfolg auszumitteln. Bezüglich aller generell wichtiger Punkte, die außer den Bereich der chemischen Methodik fallen, sei auf die umfassende Darstellung PFEFFERS verwiesen. Zum guten Teile kann allerdings unsere Schilderung nur Hinweise bringen über Dinge, welche experimenteller Bearbeitung bereits fähig sind, derselben aber leider noch völlig entbehren. Die durch chemische Faktoren bedingten Reizbewegungen sind hier nach ihrer äußeren Erscheinungsform zu gliedern, und wir werden dasjenige, was von Krümmungsbewegungen ohne Orientierung zur Reizursache (chemonastische Reizbewegungen), Krümmungsbewegungen, welche durch Längenwachstum in bestimmter Orientierung zur Reizquelle (Chemotropismus), ferner von Ortsveränderungen freibeweglicher Pflanzen durch chemische Reize (Chemotaxis) etc. zu sagen ist, in Einzeldarstellungen hier anzufragen haben.

1. Chemische Reizwirkungen an den Tentakeln der Droserablätter und andere chemische Reizerfolge bei Insektivoren. Bekanntlich werden die Einkrümmungsbewegungen der Fangorgane an den Blättern des Sonnentaus durch verschiedene Reizursachen in sehr gleichartiger äußerer Erscheinung ausgelöst, und es scheint, als ob die Krümmung, ähnlich wie es jüngst durch FITTING für Ranken gezeigt worden ist, durch Wachstumsvorgänge vermittelt wird. DARWIN (*Insectivorous Plants*, 1875) hat zuerst sehr ausführlich bewiesen, wie verschiedene chemische Reize eine intensive Einkrümmung der Tentakel erzeugen. Er bewies auch, daß die Wahrnehmung des Reizes, die Aufnahme oder Perzeption des Reizes, im Köpfchen der Tentakel, ebenso wie bei mechanischer Reizung, geschieht, und schied im übrigen scharf die chemische und

die Kontaktreizbarkeit der Fangorgane. Die chemische Reizbarkeit ist außerordentlich groß und intensiv. Ein Milchröpfchen bringt nach 45 Minuten die Einkrümmung hervor; von Ammoniaksalzen reichten außerordentlich geringe Mengen zur Erzielung des Reizeffektes hin, so daß ein Tröpfchen von Ammonphosphat von 3 Millionstel Milligramm Salzgehalt noch starke Wirkung auslöste. Die Empfindlichkeit gegen einige Ammonsalze bei verschiedener Applikation illustrieren nachstehende Versuchsergebnisse DARWINS: Es waren wirksam in Milligramm

	Ammon.- Karbonat	Ammon.- Nitrat	Ammon.- Phosphat
Auf die Drüsen der Scheibe gebracht, so daß die äußeren Tentakel indirekt beeinflußt wurden	0,0675	0,0270	0,0169
Einige Sekunden lang direkt den Drüsen äußerer Tentakel dargereicht	0,00445	0,0025	0,000423
Das Blatt eingetaucht und Zeit gelassen zur Absorption	0,00024	0,0000937	0,00000328
Die von einer Drüse absorbierte Menge, die zur Erzeugung der Aggregation in den Nachbarzellen hinreicht	0,00048		

Größere Mengen von Ammoniaksalzen können schädlich wirken. Als wirksame Reizstoffe stellte DARWIN (l. c., p. 156) außerdem folgende fest:

Na_2CO_3 , NaNO_3 , Na_2SO_4 , NaH_2PO_4 , Na-Citrat, -Oxalat, NaCl, NaJ, NaBr; Kaliumoxalat, Li_3CO_3 , CsCl, AgNO_3 , CdCl_2 , HgCl_2 , AlCl_3 , AuCl_3 , SnCl_2 , Brechweinstein, As_2O_3 , FeCl_3 , CrO_3 , CuCl_2 , NiCl_3 , PtCl_4 .

Unwirksam waren: K_2CO_3 , KNO_3 , K_2SO_4 , KH_2PO_4 , K-Citrat, KCl, KBr, KJ, Li-Acetat, RbCl, Ca-Acetat, $\text{Ca(NO}_3)_2$, Mg-Acetat, $\text{Mg(NO}_3)_2$, MgCl_2 , Baryt- und Strontiumsalze, ZnCl_2 , PbCl_2 , Alaun, MnCl_3 , CoCl_3 .

Da seit DARWINS Untersuchungen die chemische Reizbarkeit der Drosera überhaupt nicht mehr mit genügender Ausführlichkeit und Rücksicht auf die neuere Chemie studiert worden ist, so wäre es eine ebenso lohnende als wünschenswerte Aufgabe, diese Ergebnisse zu erweitern und kritisch zu prüfen. Von Interesse ist in DARWINS Angaben die Wirksamkeit des Na-Ions und die Unwirksamkeit des K-Ions. Ferner der Befund, daß die allermeisten Säuren stark verdünnt intensive Reizwirkungen ausüben, woraus eine Wirkung des H-Ions zu erschließen wäre. Doch fehlen hier überall Versuche mit äquivalenten Konzentrationen. Bei DARWIN sind aber auch etwa existierende hemmende Wirkungen nicht genügend berücksichtigt, und es wurde erst durch CORRENS¹⁾ das (bereits DARWIN in den Tatsachen bekannt gewesene) Vermögen von Kalksalzen klar festgestellt, die chemische Reizbarkeit der Droseratentakel aufzuheben. Läßt man die Blätter in 0,1-proz. Calciumnitrat einige Zeit liegen, so reagieren sie nicht mehr auf so starke Reizmittel, wie Ammonphosphat. Auch hier wäre noch die Ionenwirkung näher zu untersuchen. Narkotika wirken in analoger Weise hemmend. In DARWINS Ergebnissen tritt ferner eine Reizwirkung vieler Metallgifte zutage. Einbiegung der Tentakel verursachen aber auch viele Alkaloidsalze, wie jene des Strychnin, Chinin, Nikotin, auch Curare war wirksam. Als unwirksam zeigte sich essigsäures Morphin,

1) C. E. CORRENS, Bot. Ztg., 1896, Bd. I, p. 25.

Atropin, Veratrin, Colchicin, und auch Koffein. Digitalin wirkte als Reizstoff, ebenso Kampfer- und Kümmelölemulsin. Unwirksam waren Nelkenöl und Terpentinöl. Glycerin bewirkte Einkrümmung. Die Bewegungen der Tentakel, welche auf Berührung mit festem Eiweiß hin erfolgen, sind sowohl durch mechanische Reizung wie durch chemische Ursachen bedingt: letztere kommen durch Entstehung peptischer Verdauungsprodukte unter dem Einflusse des Drüsenköpfchensekretes hinzu. In dem von MORREN¹⁾ untersuchten Falle von *Drosera pinnata* Labill. scheint das Blatt ohne gleichzeitige chemische Reizung durch den Fremdkörper gegen rein mechanische Reizung überhaupt nicht zu reagieren. Dionaeablätter kann man nach den Erfahrungen DARWINS (l. c., p. 265) durch mäßig konzentrierte Zuckerlösung zum Zusammenklappen anregen. Übrigens ist hier die Reizbewegung nach bloß chemischer Reizung durch Absorption geeigneter Substanzen durch die Drüsen bedeutend träger, als die bekannte Reaktion, welche auf Berührung der Filamente hin erfolgt.

Über die chemischen Reizerfolge bei den Blättern von *Drosophyllum lusitanicum* hat nach DARWINS Untersuchungen besonders DEWÈVRE²⁾ eine Reihe weiterer Erfahrungen gesammelt.

2. Die chemonastischen Reizbewegungen der Ranken hat erst CORRENS³⁾ in neuerer Zeit völlig außer Zweifel gerückt. Es handelt sich um Einkrümmungen in einer durch die Struktur und Symmetrie des Organs bestimmten Weise, gleichviel, ob der Reiz diffus oder auf irgend einer Flanke einwirkt. Bei *Drosera* handelt es sich um ganz analoge Reizerfolge. Bei den Ranken wird die Reizreaktion nach FITTINGS Feststellungen sicher durch Wachstumsvorgänge vermittelt.

Nach CORRENS lassen sich Ranken von *Sicyos*, *Cyclanthera* sehr gut mit verdünnter Jodlösung reizen, ohne daß Schädigung eintreten muß. Die Ranken empfinden noch eine Konzentration von 0,00155 Proz. Jod. Wirksam sind auch 2-proz. Essigsäure, 20 Sekunden langes Verweilen in absolutem Alkohol, 1-proz. arsenige Säure, Ammoniakdämpfe oder 10-proz. Chloroformwasser. Von früheren Beobachtungen sei erwähnt, daß schon MOHL⁴⁾ bei Pisumranken geringe Einkrümmungen nach leichtem Bestreichen mit Salzsäure, Opiumlösung oder arseniger Säure beobachtete, und daß E. G. MÜLLER⁵⁾ Einrollung von Cucurbitaceenranken sah, wenn er die Organe in sehr verdünnte Lösungen von Essigsäure, Kalilauge oder Jod brachte.

3. Chemische Reizerfolge bei *Mimosa* sind besonders hinsichtlich der Starrezustände festgestellt, welche nach Einwirkung von Anästheticis oder nach Sauerstoffentziehung auftreten. Dies ist sehr ausführlich in den Handbüchern der Physiologie behandelt und braucht hier nur kurz erwähnt zu werden. KRUTITZKY⁶⁾ applizierte durch Einschnitte in die Blattrücken auch Cocainlösungen, und sah, daß die dem operierten Blattpolster benachbarten Fiedern ihre Reizempfindlichkeit gegen Kontakt verloren. Nähere kritische Analysen dieser Erscheinung wurden jedoch kaum geliefert.

4. Chemotropismus ist die Bezeichnung für (in der Regel durch Längenwachstumsprozesse vermittelte) Krümmungen, welche zu einer

1) E. MORREN, Bull. Acad. Roy. Belg. (II), Tome XL, p. 10 (1875). — 2) A. DEWÈVRE, Ann. sci. nat. Bot. (8), Tome I, p. 19 (1896). — 3) CORRENS, l. c., p. 14. — 4) H. MOHL, Bau u. Winden d. Ranken (1827), p. 66. — 5) E. G. O. MÜLLER, Cohns Beitr. Biol., Bd. IV, p. 108. — 6) P. KRUTITZKY, Script. Hort. Petropol., Tome II, p. 1 (1887).

Orientierung des Organs zu der Reizursache führen. Die Krümmungen können positiv chemotropisch sein und zum Hinwenden und Hinwachsen nach der Richtung des stärksten Reizes führen, oder als negativer Chemotropismus das Organ nach der Richtung des relativ schwächsten Reizes führen. Es handelt sich, wie bei allen Tropismen, um Unterschiedsempfindlichkeit und Wahrnehmung von Konzentrationsdifferenzen in einem bestimmten Minimum.

Auf den Chemotropismus von Pilzhypphen hat wohl BÜSGEN¹⁾ zuerst aufmerksam gemacht, als er darauf hinwies, daß beim Eindringen parasitischer Pilze in die Wirtspflanze chemische Reizung und Reizkrümmung der Keimhyphen eine Rolle spielen dürfte. Experimentelle Sicherstellung erfuhr die Angelegenheit sodann durch PFEFFER²⁾ und MIYOSHI³⁾. Man kann sehr schön die chemische Anlockung der Pilzfäden verfolgen, wenn man Blattstückchen mit Zuckerlösung unter der Luftpumpe iniciert und darauf Botrytisconidien aussäet. Die Keimhyphen wachsen dann sämtlich auf die Spaltöffnungen zu, welchen der intensivste osmotische Zuckerstrom entquillt. Als Anlockungsmittel wirken aber besonders auch Ammoniumphosphat, Dextrin, Fleischextrakt, Lecithin und Asparagin. Repulsiv sind alle Säuren, Alkalien, Alkohol, Weinstein, Kaliumchlorat, KNO_3 , KCl , NaCl , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ und MgSO_4 . Bei der durch MIYOSHI⁴⁾ näher studierten Durchbohrung dünner Häutchen durch Pilzhypphen spielt Chemotropismus als Richtung anweisender Faktor eine wesentliche Rolle. Ionenwirkungen, osmotische und anderweitige Wirkungen unersetzter Salzmoleküle bedürfen hier übrigens noch eines weiteren Studiums.

CORRENS⁵⁾ machte gleichzeitig mit MOLISCH⁶⁾ darauf aufmerksam, daß Pollenschläuche chemotropisch reizbar sind. Früher hatte schon STRASBURGER⁷⁾ daran gedacht, daß chemische Reize die Lenkung des Pollenschlauches gegen den Griffel bedingen, doch war ein sicherer Beweis für die chemotropische Reaktionsfähigkeit der Pollenschläuche bis dahin noch nicht erbracht worden. MIYOSHI⁸⁾ verdanken wir besonders interessante Versuche über den Chemotropismus der Pollenschläuche, in denen auch die Anlockungsmittel einigermaßen näher bestimmt worden sind. Sehr gut wirken $\frac{1}{4}$ - bis 1-proz. Rohrzuckerlösung, auch Traubenzucker und Dextrin, weniger jedoch Lävulose und Milchsucker. Weiteres ist über den Pollenschlauch-Chemotropismus noch nicht bekannt.

Von den chemotropischen Erscheinungen bei wachsenden Phanerogamenwurzeln sind die Erfahrungen über Anlockung und Repulsion durch verschiedene Gase die ältesten. MOLISCH⁹⁾, der zuerst diese Erscheinungen genauer verfolgt, bezeichnete dieselben als Aëotropismus. Man kann ohne weiteres feststellen, daß sich Reizkrümmungen nach der Seite größeren Sauerstoffgehaltes in Wasser ergeben, ebenso auch in O-armer Luft nach jener Seite, von welcher ein Diffusionsstrom

1) M. BÜSGEN, Bot. Ztg., 1893, Bd. I, p. 53. — 2) W. PFEFFER, Berichte mathem.-phys. Kl. kgl. sächs. Ges. Wiss., 1893. — 3) M. MIYOSHI, Bot. Ztg., 1894, Abt. I, p. 1. — 4) MIYOSHI, Jahrb. wiss. Bot., Bd. XXVIII, p. 269 (1895). — 5) CORRENS, Ber. bot. Ges., Bd. VII, p. 265 (1889). — 6) MOLISCH, Österr. bot. Zeitschr., Bd. XXXIX, p. 120 (1889). Später: Sitz.-Ber. Wien. Akad., Bd. CII (I), Juli 1893; Bot. Ztg., 1893, Abt. II, p. 378. Vgl. auch PFEFFER, Untersuch. bot. Inst. Tübingen, Bd. II, p. 656 (1888). — 7) E. STRASBURGER, Jahrb. wiss. Bot., Bd. XVII, p. 92 (1886). — 8) MIYOSHI, Bot. Ztg., 1894, Abt. I, p. 1; Flora 1894, p. 76. — 9) H. MOLISCH, Ber. bot. Ges., Bd. II, p. 160 (1884); Sitz.-Ber. Wien. Akad., Bd. XC (I), p. 194 (1884). Vgl. hierzu M. E. BENNETT, Bot. Gaz., Vol. XXXVII, p. 241 (1904).

O-reicherer Luft auf die Wurzeln einströmt. Hingegen wird Repulsion beobachtet, wenn genügende Konzentrationen von CO_2 , Ätherdämpfen Kampferdämpfen einseitig dargeboten werden. Schon längst war die begründete Vermutung vorhanden gewesen, daß auch von einer Seite her auf die Wurzeln einwirkende Diffusionsströme verdünnter Lösungen geeigneter Salze chemotropische Reizreaktionen auszulösen instande sind. Doch haben erst in allerjüngster Zeit publizierte Versuche von NEWCOMBE und RHODES¹⁾ positive Resultate mit Natriumphosphat zu erzielen vermocht. Es ist jedenfalls noch abzuwarten, wie verbreitet solche chemotropische Erscheinungen sind, da wir es vorläufig mit einem vereinzeltten Erfolge zu tun haben.

5. Chemotaxis. Daß man durch gewisse chemische Reize bei freischwimmend beweglichen Pflanzen ebenso auffallende Ansammlungen der reaktionsfähigen Organismen in bestimmten Regionen des Mediums hervorrufen kann, wie es von der Lichtwirkung auf Algenschwärmersporen schon lange bekannt war, haben zuerst die bekannten schönen Versuche von ENGELMANN (1881) über sauerstoffempfindliche Bakterien und ihre Anlockung durch Luftbläschen oder O-produzierende Grünalgen erwiesen. Bald darauf konnte PFEFFER²⁾ in seiner fundamentalen Arbeit über die von ihm als Chemotaxis bezeichneten Erscheinungen beweisen, daß Richtungsbewegungen bei freibeweglichen niederen Pflanzen und Fortpflanzungszellen (Spermatozoiden) durch chemische Reize außerordentlich oft hervorgerufen werden, und für das Leben der Pflanze große Bedeutung besitzen. Dies zeigte sofort die berühmt gewordene Entdeckung PFEFFERS, daß die Samenfäden der Farne auf Äpfelsäure und deren Salze in sehr großer Verdünnung reagieren, wenn man das Reizmittel aus einer sehr feinen Kapillare in das Wasser des mikroskopischen Präparates hineindiffundieren läßt; daß die Spermatozoiden der Laubmoose aber ausschließlich auf Rohrzucker reagieren. Es ist nun überaus wahrscheinlich, daß gerade diese Stoffe es sind, welche bei der Befruchtung der Archegonien die Anlockung der Samenfäden bewerkstelligen. Aber auch für verschiedene Protisten und Bakterien konnte PFEFFER alsbald in weiter Verbreitung die chemotaktische Reizbarkeit nachweisen. 1884 gelang es STAHL³⁾ zu zeigen, daß die Plasmodien von Myxomyceten ebenfalls chemotaktisch reizbar sind. Die Plasmodien fliehen Kochsalzlösung, Kaliumkarbonat, KNO_3 , Zucker, Glycerin, und werden durch Loheextrakt angelockt. Wie PFEFFER, so konstatierte auch STAHL, daß dieselbe Substanz in verschiedenen Konzentrationen attraktiv, sowie repulsiv wirken kann. An 0,25—2 Proz. Glukose gewöhnen sich die Plasmodien mit der Zeit, obwohl sie die Lösung anfangs fliehen. Das Fuligo-Plasmodium reagiert auch auf Sauerstoff mit positiver Chemotaxis. FRANK⁴⁾ erbrachte den Nachweis, daß die Alge Chlamydomonas tingens durch verschiedene Stoffe, wie KNO_3 , NH_4NO_3 , CO_2 , Fleischextrakt chemotaktisch angelockt wird.

PFEFFER hat ausführlich dargelegt, wie wir in chemotaktischen Reizreaktionen eine Wahrnehmung von Konzentrationsdifferenzen oberhalb eines bestimmten Minimums zu erblicken haben. Die kleinste Menge Äpfelsäure, auf welche in reinem Wasser schwimmende Farnsamensfäden noch durch Hinzueilen reagieren, ist eine Konzentration von

1) NEWCOMBE u. ANNÄ L. RHODES, Bot. Gaz., Vol. XXXVII, p. 23 (1904); LILJENFELD, Ber. botan. Ges., Bd. XXIII. — 2) W. PFEFFER, Ber. bot. Ges., Bd. I, p. 524 (1883); Unters. bot. Inst. Tübingen, Bd. I, Heft 3, p. 363 (1884); ibid., Bd. II, p. 582 (1888). — 3) E. STAHL, Bot. Ztg., 1884, p. 145. — 4) TH. FRANK, Bot. Ztg., 1904 (I), p. 153.

0,001 Proz. Äpfelsäure. Die absolute Menge des anziehenden Stoffes ist, da in dem Volumen der Glaskapillare bei dieser Konzentration nur 1 Zweihundertmilliontel Milligramm Substanz gelöst ist, eine außerordentlich kleine, kommt aber bezüglich der geringen Körpergröße der chemotaktisch sensiblen Organismen noch immer ansehnlicher in Betracht, wie die Menge von Riechstoffen, welche das menschliche Geruchsorgan im Verhältnisse der menschlichen Körpergröße noch wahrnehmen kann. Aus den Untersuchungen von PFEFFER geht auf das deutlichste hervor, daß die in einer verdünnten Lösung von Äpfelsäure schwimmenden Spermatozoiden eine konzentriertere Malatlösung in der Kapillare etwa beiläufig 30 mal so groß ist, wie die Konzentration in der umgebenden dann zu unterscheiden beginnen, wenn die Konzentration in der Kapillare Flüssigkeit. Diese Konstanz der Unterschiedsschwelle gilt übrigens allgemein für alle chemotaktischen Organismen und alle wirksamen Substanzen. Die Analogie mit dem bekannten WEBERSchen „psychophysischen Gesetze“ für das Unterscheidungsvermögen der menschlichen Sinnesorgane ist vollkommen vorhanden und da die jeweils vorhandene Konzentration, um als höhere Konzentration wahrnehmbar zu werden, immer auf den Betrag $R + kR$ (wobei k für Äpfelsäure und Farnspermatozoiden 30 ist) steigen muß, so erhellt leicht, daß die Reaktion in arithmetischer Progression ansteigt, wenn die Reizgröße in geometrischer Progression zunimmt. Bezeichnet man die Reaktion (Empfindungsgröße) mit E , die zugehörige Reizstärke mit R , und die Reizschwelle, für welche $E = 0$ wird, mit s , so ist das Gesetz durch die Formel

$$E = C \cdot \log \frac{R}{s}$$
 wiedergegeben. Das WEBERSche Gesetz ist für die verschiedensten pflanzlichen Reizbewegungen in derselben Art gültig.

Wie es bei Reizbewegungen oft gefunden wird, so schlägt auch bei der Chemotaxis sehr häufig die positive Reaktion (Anlockung) bei einer gewissen kritischen Konzentration in die gegenteilige negative Reaktion (Abstoßung) um, und das obige Gesetz der Reaktionszunahme gilt daher nur innerhalb spezifisch bestimmter Grenzen. Für die Anlockung der Farnspermatozoiden durch Äpfelsäure liegt die kritische Konzentration nach PFEFFER (l. c. 1884 p. 386) etwa bei 5,0 Proz. Natriummalat. Wie zu erwarten, ist dieser kritische Punkt für eine Substanz nicht bei allen chemotaktisch reizbaren Organismen gleich, und es wird z. B. *Bacterium termo* durch 2 Proz. Natriummalat angezogen, *Spirillum* hingegen schon abgestoßen. Es läßt sich ferner gar nicht voraussagen, welcher Effekt bei vermischter Darreichung einer repulsiv wirkenden Substanz mit einem attraktiv wirkenden Stoff eintreten wird. Rohrzncker, 12 Proz., wirkt für sich allein schon stark abstoßend, auch noch nach Zusatz von 0,003 Proz. Äpfelsäure, aber nicht mehr bei Anwesenheit von 0,01 Proz. Äpfelsäure. Ferner ist bereits 1 Proz. Salpeter instande, neben 0,003 Proz. Äpfelsäure kräftige Repulsion zu erzielen. Gibt man aber dem Farnsperma 0,5 Proz. Äpfelsäure mit 15,5 Proz. KNO_3 , so überwiegt die Äpfelsäurewirkung so stark, daß die Samenfäden direkt in die Salpeterlösung hineinstürzen, woselbst sie natürlich sofort getötet werden. Besonders berühmt ist jener Versuch PFEFFERS geworden, in welchem die Samenfäden selbst durch einen Zusatz von 0,01 Proz. Quecksilberchlorid oder Strychninnitrat zu 0,01 Proz. Äpfelsäure nicht abgehalten wurden, sich in die tödlich wirkende Kapillarflüssigkeit hineinlocken zu lassen. Für Bakterien und Fleischextrakt fand PFEFFER die Reizschwelle bei 0,04 Proz., die Unter-

schiedsempfindlichkeit bei der 5-fachen Konzentration der Kapillarflüssigkeit gegenüber der Außenflüssigkeit, und den kritischen Punkt bei 25 Proz.; letztere Konzentration wirkt stärker repulsiv als die osmotisch kräftiger wirksame 20-proz. Kalisalpeterlösung.

Für die Theorie der Chemotaxis ist ferner die Beobachtung von ROTHERT¹⁾ sehr wichtig, daß man viele bewegliche Mikroben aus verschiedenen Verwandtschaftskreisen durch Äther- oder Chloroformlösungen in geeigneter Konzentration chemotaktisch anästhesieren kann, ohne ihre Beweglichkeit zu beeinträchtigen. Damit ist bewiesen, daß man auch hier Reizperzeption und Reizreaktion experimentell trennen kann durch auswählende Beeinflussung. Übrigens soll nach ROTHERT²⁾ 0,8 Proz. Äther auf *Bacillus amylobacter* deutlich attraktiv wirken. Die chemotaktische Reizbarkeit muß ferner nicht in jedem Lebensstadium freibeweglicher Organismen gleich ausgebildet sein. ROTHERT konstatierte, daß die diplanetischen Zoosporen von *Saprolegnia* nur in ihrem zweiten Schwärmerstadium chemotaktisch reizbar sind.

Aus den Untersuchungen von ROTHERT geht weiter hervor, daß die chemotaktischen Reizbewegungen durchaus nicht einheitlicher Natur sind. Es gibt einmal eine Beschleunigung oder Hemmung der Beweglichkeit durch Reizstoffe, ähnlich wie sie DUNGERN für die Beeinflussung des Seeigelspermias durch Eisubstanzen festgestellt hat. So werden *Saprolegnia*zoosporen durch Phosphat mehr oder weniger schnell zur Ruhe gebracht. Man kann diese Art von Reizbarkeit als Chemokinesis von der Chemotaxis scheiden. Diejenigen Reizwirkungen, welche wirklich mit der Fortbewegung in Beziehung stehen, und die als tatsächliche Chemotaxis zu gelten haben, sind nun nach den scharfsinnigen Untersuchungen ROTHERTS ebenfalls nicht einheitlich. Es gibt Reizreaktionen, welche in einer verstärkten Drehung des Mikробenkörpers bestehen: strophische Chemotaxis; und sodann Reizreaktionen, welche in einer plötzlichen Umkehr der Bewegungsrichtung nach Überschreitung einer bestimmten Konzentrationszone bestehen, also in einer Rückzugsbewegung: apobatische Chemotaxis.

Die Wirkungssphäre chemotaktisch reagierender Zellen ist eine außerordentlich verschiedene. Während Farnspermatozoiden unseres Wissens nur auf apfelsaure Salze und diejenigen der Maleinsäure positiv chemotaktisch reagieren, und Laubmoospermatozoiden nur auf Rohrzucker, pflegt für die meisten saprophytischen Bakterien jeder gute Nährstoff chemotaktisch anlockend zu wirken. Es fehlt aber wohl auch hier an Fällen nicht, woselbst die Zahl der anlockenden Stoffe eine beschränkte ist. So dürfte nach MIYOSHI³⁾ für *Chromatium Weissii* der Schwefelwasserstoff als vereinzelt wirksames Agens anzusehen sein.

Die Feststellung anlockender und repulsiv wirksamer Substanzen bei den unterschiedlichen chemotaktisch reizbaren Organismen begegnet vielen Schwierigkeiten, wie aus den grundlegenden Untersuchungen von PFEFFER so lehrreich hervorgeht. So sei nur erwähnt, wie hochgradig der Einfluß des Sauerstoffgehaltes ist, und selbst bei den besten Anlockungsmitteln, wie Fleischextrakt, würde man bei Bakterien nur Repulsionen erzielen, wenn man nicht durch Einschließung einer Luftblase im unteren Teil des Kapillarröhrchens dafür Sorge tragen würde, daß die absorbierte Sauerstoffmenge stets hinreichend groß bleibt.

1) W. ROTHERT, *Jahrb. wiss. Bot.*, Bd. XXXIX, p. 1 (1903). -- 2) ROTHERT, *Flora* 1901, p. 381. Umkehrung der Phototaxis durch chemische Reize: J. LOEB, *Biochem. Centr.*, Bd. III, Ref. 1204 (1905). Umkehr der Flimmerbewegungen: G. H. PARKER, *Amer. Journ. Phys.*, Vol. XIII, p. 1 (1905). -- 3) MIYOSHI, *Journ. Coll. Sci. Tokyo*, Vol. X (1897).

Von anorganischen Salzen wirken auf Bakterien im allgemeinen Kalisalze am besten anlockend, doch werden die empfindlichsten Organismen durch alle Neutral-Alkalisalze und Salze der alkalischen Erden mehr oder weniger angelockt, während minder reizbare Arten auf viele dieser Salze nicht merklich reagieren. CaCl_2 und MgCl_2 fand PFEFFER nur bei „Bacter. termo“ attraktiv. Es sei erwähnt, daß das als „Termo“ bezeichnete Bakterium immer reichlich erhalten wurde, wenn eine abgekochte Erbse für 1—2 Tage in Leitungswasser gelegt wurde und sodann Plattenkulturen angefertigt wurden; dieselben waren reich an Kolonien von lebhaft beweglichen chemotaktisch stark reizbaren Mikroben aus der Proteusgruppe. Bei den Kalisalzen fand PFEFFER nicht allein das Kali (K-Ion) für die Wirkung entscheidend; denn von äquivalenten Mengen KClO_3 und KH_2PO_4 wirkt ersteres merklich schwächer, und auch KCl wirkt bei der gleichen Konzentration an Kali schwächer als KH_2PO_4 und K_3PO_4 . Allerdings dürfte bei dem Phosphate die Wirkung der H- und OH-Ionen in noch näher zu bestimmender Weise eingreifen. Saure und alkalische Reaktion erzeugen schon in geringen Graden Repulsionswirkungen. Erwähnenswert ist die gute Reizwirkung der Rubidiums Salze. Für Trikaliumphosphat war der Schwellenwert für verschiedene Mikroben 0,001 Proz. Konzentrierte Lösungen wirken auf Termo weniger ein als auf Spirillen und den Flagellaten *Bodo saltans*. Stark attraktiv wirken auf Bakterien Wittepepton und Albumosen aller Art mit und ohne Zuckerzusatz, Conglutin, schwächer Asparagin, 1 Proz. Leucin (Termo), Kreatin, Taurin, Sarkin, Carnin. Harnstoff kann indifferent sein, während er mit Zuckerzusatz, der für sich allein noch nicht zu wirken braucht (0,5 Proz.), mäßig anlockende Eigenschaften gewinnt. Glycerin war ohne Wirkung. Anlockend wirkt 5—8 Proz. Rohrzucker; die untere Rohrzuckergrenze liegt bei Termo bei 1 Proz., für Spirillen höher. Ferner ist Traubenzucker und Dextrin wirksam, ebenso 5 Proz. Ammontartrat. 2 Proz. Natriummalat lockte Termo an und stieß Spirillen ab. Attraktiv waren noch 0,1 Proz. Kaliumlaktat, 0,5 Proz. Lecithin. Milchsäures Eisenoxydul 1 Proz. oder 0,1 Proz., ferner 1 Proz. Zinksulfat ließen eine Wirkung nicht erkennen. Indigkarmmin, ebenso 1 Proz. Anilinblau lockten Termo deutlich in die Kapillare, Spirillen jedoch nicht. Trotz ihrer giftigen Eigenschaften sind Natriumasciylat, Morphinsalze, ferner, wie schon erwähnt, Rb-Salze bemerkenswerterweise starke Anlockungsmittel. Phosphorsäure scheint keinen besonderen Reizwert zu haben für Bakterien. Für die Zoosporen von *Saprolegnia* jedoch hat sich in den Versuchen von STANGE¹⁾ herausgestellt, daß freie Phosphorsäure und deren Salze die besten chemotaktischen Reizmittel sind, besonders das K, NH_4 und das Na-Phosphat. Die Myxamöben von *Chondrioderma difforme* und *Fuligo varians* werden durch die Salze organischer Säuren, Äpfelsäure, Milchsäure, Buttersäure, ferner das (Milchsäure enthaltende) Lohedekokt, auch Asparagin angelockt. Bei Plasmodien waren die Ergebnisse nicht unzweideutig genug. Äthylalkohol wirkt allgemein repulsiv. Bezüglich weiterer Details muß auf die überaus inhaltsreiche und kritische Darstellung PFEFFERS verwiesen werden, deren Studium für jeden, welcher sich mit den chemotaktischen Erscheinungen näher befassen will, ja ganz unerlässlich ist. Erwähnt sei, daß FRANK²⁾ bei der grünen und farblosen Form von *Englena gracilis* keine Differenzen bezüglich der anlockenden Stoffe konstatieren konnte.

1) STANGE, Bot. Ztg., 1890, p. 107. — 2) TH. FRANK, Bot. Ztg., 1904 (I), p. 153. Bei *Marchantia* sind Proteinstoffe wirksam: B. LIDFORSS, Jahrb. wiss. Bot., Bd. XLI, p. 65 (1904). Über *Isoetes*: K. SMITH, Ber. bot. Ges., Bd. XXII, p. 475 (1904).

In neuerer Zeit ist es auf diesem schwierigen Gebiete mehrfach mit Erfolg versucht worden, Ionenwirkungen ausfindig zu machen. Dazu waren vor allem die Farnspermatozoiden geeignet, deren Reizbarkeit gegen Äpfelsäure nach VÖGLER¹⁾ bei den verschiedenen Species annähernd gleich stark ist, am besten gleich nach dem Ausschlüpfen aus den Antheridien bei 15—28° C. Auf dieselben ist außer Äpfelsäure nur noch Maleinsäure wirksam, sowie 1 Proz. monobrombernsteinsaures Natron, nicht aber Asparagin, Aminoapfelsäure, Fumarsäure. Unwirksam ist aber auch im Gegensatze zu den neutralen Malaten der Äpfelsäurediäthylester. OSTWALD²⁾ machte in einem Referate über DRESERS Arbeit zur Pharmakologie der Äpfelsäure zuerst darauf aufmerksam, daß diese Wirkungslosigkeit mit der geringen Dissoziation des Äthylesters zusammenhängen könne, und das chemotaktisch wirksame Agens im Anion der Äpfelsäure zu erblicken sei. Ein besseres Objekt für die einschlägigen Untersuchungen fand sodann BULLER³⁾ in den Samenfäden von *Gymnogramme Martensii*, welche nicht nur von Äpfelsäure und Maleinsäure, sondern auch von anderen organischen Säuren angelockt werden: Weinsäure, Oxalsäure, Essigsäure, Ameisensäure, aber auch von Phosphorsäure, KNO_3 , KCl . Hier ergaben sich manche Anhaltspunkte dafür, daß diese Stoffe durch Ionenwirkung Reizeffekte auslösen, und es scheint sich um die Anionen der erwähnten Säuren, aber auch SO_4 , PO_4 , ferner um die Kationen K^+ und Rb^+ als wirksame Agentien zu handeln. Noch besser konnte aber GARREY⁴⁾ auf Anregung LOEBs die Ionenwirkung bei der Chemotaxis von Flagellaten erkennen. Er brachte Kulturen von *Chilomonas* in eine flache Kammer und ließ aus einem kleinen Kanal der Wand die Lösung des zu untersuchenden Stoffes hineindiffundieren. Um die Einflußstelle entstand dann häufig ein von einem Ringe der Infusorien umgebener heller Hof, woran die Wirksamkeit der Substanz erkannt wird. GARREY fand nun, daß schon $\frac{1}{500}$ Normallösungen der Alkalihydroxyde und der Erdalkalihydroxyde durch Repulsion diese Erscheinung hervorrufen; da bei dieser Konzentration nur dissoziierte Moleküle vorhanden sind, kann es sich nur um eine Wirkung der Hydroxyl-Ionen handeln. Auch beim H-Ion tritt eine ähnliche Wirkung zutage: HCl , HNO_3 , H_2SO_4 erregen die Hofbildung bei $\frac{1}{1000}$ Normallösung. Man kann daraus auch schließen, daß die repulsive Wirkung des H^+ -Ions und OH^- -Ions sich wie die Wanderungsgeschwindigkeit dieser Ionen: 2 : 1 verhalten. Organische Säuren erwiesen sich bald mehr, bald weniger wirksam als ihrem Gehalt an H-Ionen bei der betreffenden Verdünnung entsprechen würde. Hier tritt offenbar die Anionenwirkung ein, so daß die *Chilomonas* gegen sehr verdünnte Essigsäure, Milchsäure, Buttersäure sich positiv chemotaktisch verhält. Die Halogensalze der Alkalien und der Erdalkalien haben relativ schwache Wirkungswerte. Alkalisalze besitzen ihre Grenze bei $\frac{1}{17}$ bis $\frac{1}{80}$ Normal, Erdalkalisalze aber bei $\frac{1}{75}$ bis $\frac{1}{215}$ Normal. Die Wirkung von Cl, Br, J verhält sich wie 2 : 3 : 5. Li und Na sind etwa gleich wirksam, K erheblich stärker. Die Wirkung von Mg, Ca, Ba, Sr verhält sich wie 3 : 5 : 5 : 7. Ca wirkt doppelt so stark wie K. Schwermetallsalze wirken schon bei $\frac{1}{1000}$ Normal. Hier summieren sich in manchen Fällen die Wirkungen der Metall-Ionen mit der H-Ionenwirkung.

1) C. VÖGLER, Bot. Ztg., 1891, p. 641. — 2) OSTWALD, Zeitschr. physikal. Chem., Bd. XIII, p. 378 (1891). — 3) R. BULLER, Ann. of Bot., Vol. XIV, p. 543 (1900). — 4) W. E. GARREY, Amer. Journ. Physiol., Vol. III, p. 6, 291 (1900). Über *Paramecium*: J. O. W. BARRATT, Verworn's Ztschr. allg. Physiol., Bd. V, p. 73 (1905).

Bei den vielen chemotaktisch wirksamen wenig dissoziierten Stoffen, wie Zucker, Albumosen, Aminosäuren, Dextrin etc. kann es sich natürlich nur um eine Wirkung der Molekel selbst handeln. Hier wie bei konzentrierten Salzlösungen hat man die Chemotaxis scharf von osmotischen Wirkungen zu trennen. Schwimmen Bakterien aus einer osmotisch wirksameren Zuckerlösung z. B. in verdünnten Fleischextrakt hinein, so ist dies nicht negative Osmotaxis, und die Reizreaktion ist nur durch die chemische Eigenart des anlockenden Stoffes ausgelöst worden. In anderen Fällen wird wiederum das Bestreben, eine osmotisch stärker wirksame Flüssigkeit zu fliehen, überwunden, durch den Zusatz eines intensiv chemotaktisch anlockenden Agens, wie es der PFEFFERSche Versuch mit 15 Proz. KNO_3 und Fleischextrakt zeigt, welcher bereits oben erwähnt wurde. Die durch Konzentrationsdifferenzen erzeugten osmotaktischen Reizbewegungen hat uns besonders MASSART¹⁾ näher kennen gelehrt. Osmotaktisch können natürlich nur solche Stoffe wirken, welche hinlänglich Zeit brauchen, um in das Innere der Zelle zu gelangen, nicht aber Substanzen, welche äußerst rasch die Plasmahaut passieren.

Inwiefern Galvanotropismus und Galvanotaxis als chemische Reizerfolge zu gelten haben, ist noch immer nicht entschieden. Daß Ionenwirkungen in den anzuwendenden Medien immer zur Entfaltung kommen, ist wohl kaum zu bezweifeln. Ob nun aber, wie LOEB und BUDGETT²⁾ annehmen, nur solche Wirkungen mitspielen, und die Reizursache darin zu sehen ist, daß an der Anodenseite der galvanotaktisch reizbaren Mikroben die Hydroxyl-Ionen einwirken, erscheint mir noch kontrovers.

Daß die chemotaktische Reaktionsfähigkeit für die verschiedensten Organismengruppen eine sehr hohe biologische Bedeutung besitzt, ist kaum zu bezweifeln, obwohl hier mancher Punkt strittig ist. Die Chemotaxis der Bakterien ist diesen Organismen gewiß von Nutzen beim Aufsuchen von Nahrungsstoffen. Man hat ihr aber auch im Leben parasitischer Mikroben eine Rolle zugeschrieben, und HERTWIG³⁾ hat die Wirkung des Tuberkulin KOCH als chemotaktische aufzufassen gesucht. Ob nun wirklich die Chemotaxis im Kampf der Leukocyten und anderer Körperzellen mit Bakterien die dominierende Rolle spielt, die ihr von manchen Seiten zugeteilt wurde, ist noch immer fraglich. Übrigens fand schon PFEFFER, daß nicht bei allen Bakterien die chemotaktische Reizbarkeit stark entwickelt ist, und *Bacillus typhi*, *Vibrio cholerae asiaticae*, sowie der Finkler-Priorsche *Bacillus* sind chemotaktisch anscheinend wenig empfindlich. Bei *Paramecium* fand JENNINGS⁴⁾, daß die im natürlichen Medium angesammelten organischen Zerfallsprodukte auf diese Ciliaten ausgeprägt repulsiv wirken, was man ebenfalls als nützliche Erscheinung deuten kann; es scheint hierbei die alkalische Reaktion der Flüssigkeit wirksam zu sein. Getötete Infusorien besitzen nach SALOMONSON⁵⁾ auf andere Individuen und Species repulsive Wirkungen („Nekrophobie“).

Seit den grundlegenden Beobachtungen von PFEFFER über die Befruchtung der Farnarchegonien hat man mit Recht der chemotak-

1) J. MASSART, *Archiv. Biolog.*, Tome IX, p. 515 (1889); *Bot. Centr.*, Bd. XLIII, p. 190 (1890); *Bull. Soc. Roy. Belg.* (3), Tome XXII, p. 148 (1891); *Bot. Centr.*, Bd. I, p. 238 (1892). — 2) J. LOEB u. BUDGETT, *Pflüg. Arch.*, Bd. LXV (1897). Üb. Galvanotaxis ferner: A. COEHN u. W. BARRATT, *Verwoorn's Ztschr. allg. Physiol.*, Bd. V, p. 1 (1905); CARLGREN, *ib.* p. 123; Wurzelkrümmungen: A. B. FLOWMAN, *Amer. Journ. Scienc.* 1904, p. 145. — 3) O. HERTWIG, *Chem. Centr.*, 1891, Bd. II, p. 667; R. KLUGE, *Centr. Bakter.*, Bd. X, p. 661 (1891). — 4) JENNINGS, *Journ. of Physiol.*, Vol. XXI, p. 258 (1897); *Amer. Journ. physiol.*, Vol. II, p. 355 (1899). — 5) SALOMONSON, *Biochem. Centr.*, 1903, Ref. No. 487.

tischen Reizbarkeit der Spermatozoiden eine Rolle für das Zustandekommen des Einschwärmens der Samenfäden in den Archegoniumhals zugeschrieben, und auch für die Moose, wie für Algen (*Fucus*) chemische Anlockungsmittel für die männlichen Geschlechtszellen angenommen. Allerdings ist es noch immer unbestimmt, wie groß die chemotaktische Wirkungssphäre der weiblichen Apparate ist, und ob tatsächlich die Direktion der Bewegung durch eine von der Eizelle ausgehende chemische Reizung modifiziert ist. Neuere Untersuchungen, z. B. jene von BULLER¹⁾, haben hierin noch keine eindeutigen Resultate zu liefern vermocht, besonders hinsichtlich des Durchdringens der Hülle der Eizelle selbst durch die Spermazellen. Für Farne wird Ausscheidung eines apfelsauren Neutralsalzes durch das Archegonium angenommen, für Laubmoose Sekretion von Rohrzucker; übrigens ist auf die Spermatozoiden von Sphagnum Rohrzucker ohne chemotaktische Wirkung. Was bei Fucoseiern als Lockmittel dient, läßt sich noch nicht angeben.

Chemotaxis soll nach einigen Angaben auch beim Konjugationsakte von *Spirogyra* mitspielen. OVERTON²⁾ beobachtete, daß *Bact. termo* von den Konjugationsfortsätzen angelockt wird. HABERLANDT³⁾ meint, daß gewisse Stoffe seitens des männlichen und des weiblichen Fortsatzes produziert werden. Der zuerst entstandene Fortsatz bestimmt den Entstehungsort des gegenüberliegenden.

Nachträgliche Ergänzungen und Berichtigungen.

Zu Band I.

p. 18. Zeile 34: Grundlegend für das Studium der Autolyse waren vor allem die Arbeiten von E. SALKOWSKI, Zeitschr. klin. Med., Bd. XVII (1890), Suppl.

p. 24. Zu Anm. 1: H. ARON, Über organische Kolloide, Biochem. Centr., Bd. III, No. 15 (1905); Ed. JORDIS, Monit. scient. (4), Tome XVIII, p. 797 (1904); Zeitschr. Elektrochem., Bd. X, p. 509 (1904); H. J. HAMBURGER, Osmot. Druck u. Ionenlehre, Bd. III (1904); W. BILTZ, Chem.-Ztg., Bd. XXIX, p. 325 (1905); E. JORDIS, Zeitschr. Elektrochem., Bd. XI, p. 288 (1905); BECHHOLD, Chem. Zeitschr., Bd. IV, p. 169 (1905).

p. 25. Zeile 5: Für die Theorie der Kolloide dürfte die Natur des Lösungs- und Quellungsmittels einen nicht minder beachtenswerten Faktor darstellen, als die Natur des Sol- oder Gelbildenden Stoffes selbst. Es gibt Fälle, in denen bestimmte Stoffe mit manchen Lösungsmitteln echte Lösungen bilden, mit anderen aber kolloidale Lösungen. — Zeile 7 von unten: L. VANINO u. F. HARTL, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVII, p. 3620 (1904) haben Aspergilluskulturen zur Herstellung kolloidaler Metallösungen benutzt. — Zu Anm. 1: C. PAAL u. F. VOSS, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVII, p. 3862 (1904); J. DONAU, Monatshefte Chem., Bd. XXV, p. 545 (1904): Mikrochemischer Nachweis von Gold mittels kolloidaler Färbung der Seidenfaser; N. CASTORO, Zeitschr. anorg. Chem., Bd. XLI, p. 126 (1904); A. GUTBIER u. G. HOFMEIER, *ibid.*, Bd. XLIV, p. 225 (1905); L. VANINO, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVIII, p. 463 (1905).

p. 26. Zeile 3 von unten: Die wichtigen Untersuchungen von C. A. LOBRY DE BRUYN u. L. K. WOLFF, Rec. trav. chim. Pays-Bas, Tome XXIII, p. 155 (1904), haben erwiesen, daß auch echte Lösungen, und zwar Lösungen von Substanzen, die ein hohes Molekulargewicht besitzen (Saccharose, Raffinose), selbst nach sorgfältigster

1) R. BULLER, l. c. u. Quart. Journ. Microsc. Sci., 1902, Tome XLVI, p. 145.
— 2) C. E. OVERTON, Ber. bot. Ges., Bd. VI, p. 68 (1888). — 3) G. HABERLANDT, Sitz.-Ber. Wien. Akad., Bd. IC (I), p. 390 (1890).

Reinigung nicht optisch leer sind, sondern das Tyndallphänomen zeigen. Somit ist auch hierin keine scharfe Grenze zwischen echten und kolloidalen Lösungen zu ziehen. — Zu Anm. 6: W. BILTZ, Nachrichten kgl. Ges. Wiss. Göttingen, 1904; L. MICHAELIS, Deutsche med. Wochenschr., 1904, p. 1535; Virch. Arch., Bd. CLXXIX, p. 195 (1905); MUCH, RÖMER u. SIEBERT, Biochem. Centr., Bd. III, Ref. 108 (1905); E. RAEHLMANN, Physikal. Zeitschr., Bd. IV, p. 884 (1904); H. SIEDENTOPF, Berlin. klin. Wochenschr., 1904, No. 32.

p. 27. Zeile 1: Nach V. HENRI u. A. MAYER, Compt. rend. soc. biol., Tome LVII, p. 33 (1904) werden positive Kolloide durch Radium- β -Strahleneinwirkung gefällt, während negative unverändert bleiben. — Zu Anm. 4: W. R. WHITNEY u. J. C. BLAKE, Journ. Amer. chem. soc., Vol. XXVI, p. 1339 (1904). Viskosität von Kolloiden: G. ROSSI u. O. SCARPA, Archivio di fisiol., Vol. II, p. 247 (1904).

p. 29. Zu Anm. 3: J. LOEB, Univ. Californ. Publ. Physiol., Vol. I, p. 149 (1904). — Zu Anm. 5: J. BILLITZER, Sitz.-Ber. Wien. Akad., Bd. CXIII, p. 1159 (1904); Zeitschr. physikal. Chem., Bd. LI, p. 129 (1905); J. PERRIN, Journ. chim. phys., Tome III, p. 50 (1905).

p. 30. Zu Anm. 2: V. HENRI u. A. MAYER, Compt. rend. soc. biol., Tome LVII, p. 33 (1904). — Zu Anm. 4: U. FRIEDEMANN, Zeitschr. klin. Med., Bd. XLVI, No. 1—2 (1905); H. BECHOLD, Zeitschr. physikal. Chem., Bd. XLVIII, p. 385 (1904). — Zu Anm. 5: V. HENRI u. A. MAYER, Compt. rend. soc. biol., Tome LVI, p. 864 (1904); W. BILTZ, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVII, p. 3138 (1904); U. FRIEDEMANN, Zeitschr. klin. Med., Bd. LV (1905).

p. 31. Zeile 35: Bezüglich der Adsorptionswirkungen sind von besonderem Interesse die Untersuchungen von W. BILTZ, Zeitschr. Elektrochem., Bd. X, p. 937 (1904), über Schutzwirkungen von Salzen auf Eiweißlösungen.

p. 32. Zu Anm. 4: Über Gele ferner J. DUCLAUX, Compt. rend., Tome CXXXVIII, p. 571 (1904). Besonders die schöne Darstellung der Physikochemie der Gallerten von W. PAULI, Ergebn. d. Physiol., III. Jahrg., Bd. I, p. 155 (1904).

p. 35. Zu Anm. 5: O. BÜTSCHLI, Sitz.-Ber. Akad. München, Bd. XXXIII, p. 215 (1903).

p. 40. Zeile 26: J. TRAUBE, Pflüg. Arch., Bd. CV, p. 541 (1904); Ber. physikal. Ges., 1904, p. 326, sieht nicht die Lipoidlöslichkeit, sondern die Differenz der Oberflächenspannungen („Oberflächendruck“) als die primäre Ursache des Eindringens gelöster Stoffe in die Zelle an. — Zu Anm. 1: H. FISCHER, Ber. bot. Ges., Bd. XXII, p. 484 (1904); A. NATHANSOHN, *ibid.*, p. 556. — Zu Anm. 6: NATHANSOHN, Jahrb. wiss. Bot., Bd. XL, p. 403 (1904); W. WÄCHTER, *ibid.*, Bd. XLI, p. 165 (1905).

p. 41. Zu Anm. 2: W. LEFESCHKIN, Zeitschr. physikal. Chem., Bd. XLVIII, p. 596 (1904).

p. 43. Zu Anm. 1: Über Entstehung von Kolloidmembranen bei Kontakt von Eiweißlösungen und Wasser: H. DEVAUX, Journ. Soc. Linn. Bordeaux, 6. janv. 1904; F. BLACKMAN, Residual Vitality, New Phytologist, Vol. III (1904). — Zu Anm. 5: Die Vermutung O. LOEWS, Flora, Bd. XCIV, p. 124 (1905), daß eine bestimmte Zuckerkonzentration als blütenbildender Reiz anzusehen sei, dürfte zu einseitig gefaßt sein.

p. 44. Zu Anm. 1: J. REINKE, Biol. Centr., Bd. XXIV, p. 577 (1904).

p. 47. Zu Anm. 1: C. MEZ, Flora, Bd. XCIV, p. 89 (1905).

p. 49: Aufnahme von H- u. OH-Ionen durch lebendes Plasma: O. W. BARRATT, Verworn's Zeitschr. allg. Physiol., Bd. V, p. 10 (1905).

p. 50. Zeile 26: Vgl. H. FRIEDENTHAL, *ibid.*, Bd. I, p. 56 (1901); Bd. IV, p. 44 (1904). — Zu Anm. 1: J. WALKER, Proc. roy. soc. Lond., Vol. LXXIV, p. 271 (1904).

p. 51. Zu Anm. 2: W. BILTZ, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVII, p. 3036 (1904).

p. 54. Zu Anm. 1: Über Superposition von gleichzeitig ablaufenden Vorgängen und den Begriff des Optimums, vgl. p. 71. Ferner F. BLACKMAN, Ann. of Bot., Vol. XIX, p. 281 (1905).

p. 55. Zu Anm. 1: H. J. S. SAND, Proc. roy. soc. Lond., Vol. LXXIV, p. 356 (1904).

p. 59. Zu Anm. 3: M. BODENSTEIN, Zeitschr. physik. Chem., Bd. XLIX, p. 41 (1904).

p. 61. Zu Anm. 9: R. VONDRÁČEK, *ibid.*, Bd. L, p. 560 (1905).

p. 62. Zeile 8: Vgl. die hochinteressanten Untersuchungen von G. BREDIG und E. WILKE, Verhandl. Naturhist.-Med. Ver. Heidelberg, N. F., Bd. VIII, p. 165 (1904), über die periodische Kontaktkatalyse von H_2O_2 durch metallisches Hg. Einschlägige Erfahrungen können einst zur Erklärung rhythmischer Prozesse im Or-

ganismus von großer Bedeutung werden. — Zu Anm. 3: L. LIEBERMANN, Pflüg. Arch., Bd. CIV, p. 119 ff. (1904).

p. 66. Zeile 3: E. REISS, Berlin. klin. Wochenschr. 1904, No. 45, hat es wahrscheinlich gemacht, daß den Enzymen eine gewisse Lipoidlöslichkeit zukommt. Adsorption von Enzymen durch Kolloide: F. DAUWE, Hofmeist. Beitr., Bd. VI, p. 426 (1905).

p. 67. Zu Anm. 1: A. OSWALD, Biochem. Centr., Bd. III, No. 12—13 (1905).

p. 68. Zeile 8 von unten: Nach Pektase schalte ein: Pektinase, Pektosinase.

p. 69. Zu Gruppe III, Oxydasen, gehören: Xanthinoxydase und Hypoxanthinoxydase; oxydieren Xanthin zu Harnsäure resp. Hypoxanthin zu Xanthin; Harnsäurespaltendes Enzym. — Zeile 10: Streiche „A ... CO₂“. Zu B: Lactacidase spaltet Milchsäure in CO₂ und C₂H₅O. Zu E. Guanase führt Guanin in Hypoxanthin über; Adenase führt Adenin in Hypoxanthin über. Zu Gruppe V der Enzyme. Formizym spaltet aus Zuckerarten Ameisensäure ab: R. KOBERT, Pflüg. Arch., Bd. XCIX, p. 116 (1903); Enzym der Milchsäuregärung: Zymase BUCHNERS, Laktolase STOKLASAS; Glukacetase zerlegt Zucker in Essigsäure.

p. 71. Zu Anm. 7: E. HERTEL, Verworn's Zeitschr. allg. Physiol., Bd. IV, p. 28 (1904); F. A. F. C. WENT, Rec. trav. bot. Néerland, No. 1, p. 106 (1904).

p. 72. Hinsichtlich der Kenntnis der Wirkungsweise von „Enzymgiften“ sind von Wichtigkeit die Untersuchungen von G. SENTER, Proc. roy. soc. Lond., Vol. LXXIV, p. 201 (1904) über Blutkatalase (Hämase). — Wirkung von H₂O₂ auf Enzyme: A. J. VANDEVELDE, Hofmeist. Beitr., Bd. V, p. 558 (1904); Ozon: W. SIGMUND, Centr. Bakt. (II), Bd. XIV, p. 400 (1905); Radiumbestrahlung auf Trypsin: P. BERGELL u. A. BRAUNSTEIN, Med. Klin. 1905, No. 13. — Zu Anm. 1: S. SCHMIDT-NIELSEN, Hofmeist. Beitr., Ed. VI, p. 175 (1904); V. HENRI und A. MAYER, Compt. rend. soc. biol., 13. und 19. Febr. 1904.

p. 73. Antilaktase: A. SCHÜTZE, Zeitschr. Hyg., Bd. XLVIII, p. 457 (1904). Antifermente des Blutes: M. EHRENREICH, Dissert. Würzburg, 1904. Antiemulsin soll nach BEITZKE u. NEUBERG, Verhandl. Deutsch. pathol. Ges., 1905, p. 160, Glukose und Galaktose zu Milchzucker kondensieren: K. LANDSTEINER, Centr. Bakt. (I), Bd. XXXVIII, Heft 3 (1905). Antipepsine: O. SCHWARZ, Hofmeist. Beitr., Bd. VI, p. 524 (1905).

p. 76. H. REICHEL u. K. SPIRO, Hofmeist. Beitr., Bd. VI, p. 68 (1904), haben für das Labenzym sichergestellt, daß durch den Labungsprozeß selbst kein nachweisbarer Anteil an dem Fermentverlust anzunehmen sei.

p. 77. Hinsichtlich der Hemmung der Geschwindigkeit von Enzymreaktionen durch die Reaktionsprodukte sind von besonderem Interesse die Erfahrungen von E. F. ARMSTRONG, Proc. Roy. Soc. London, Vol. LXXXIII, p. 516 (1904), über die Beeinflussung der Milchzuckerhydrolyse durch Lakase mittels Glukose, Mannose, Fruktose, Galaktose.

p. 78. Zu Anm. 2: V. HENRI, Compt. rend. soc. biol., Tome LVII, p. 173 u. 385 (1904); Archiv. di fisiol., Vol. I, p. 299; Vol. II, p. 1 u. 98 (1904); Zeitschr. physikal. Chem., Bd. LI, p. 19 (1905). — Zu Anm. 6: E. F. ARMSTRONG, Proc. Roy. Soc. Lond., Vol. LXXXIII, p. 500 (1904); R. O. HERZOG, Kon. Ak. Wet. Amsterdam 1903, 23. Dez.; Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XLIII, p. 222 (1904). Verworn's Zeitschr. allg. Physiol., Bd. IV, p. 163 (1904).

p. 79. A. W. VISSER, Reaktionsgeschwind. u. chem. Gleichgewicht u. ihre Anwendung auf Enzymwirk., Dissert. Amsterdam, 1905.

p. 80. H. P. BARENDRECHT, Zeitschr. physikal. Chem., Bd. XLIX, p. 456 (1904), vertritt die Hypothese, daß die katalytische Wirkung der Enzyme durch Strahlungen vermittelt werde. — Zu Anm. 3: O. LOEW, Pflüg. Arch., Bd. CII (1904). — Zu Anm. 5: M. LAMBERT u. E. MEYER, Compt. rend., Tome CXXXVIII, p. 1284 (1904).

p. 82. Enterokinase: W. M. BAYLISS u. E. H. STARLING, Journ. of Physiol., Vol. XXXII, p. 129 (1905). — Zu Anm. 3: C. DELEZENNE, Compt. rend. soc. biol., Tome LVI, p. 166 (1904).

p. 83. Vielleicht gibt es auch Bakteriotoxine, welche auf arteigene Mikroben stärker wirken als auf andere, und so auf künstlichem Nährboden Wachstums-hemmungen erzeugen: C. EIJMANN, Centr. Bakt. (I), Bd. XXXVII, p. 436 (1904). — Ermüdungstoxine? vgl. W. WEICHARDT, Verhandl. Physiol. Gesellsch. Berlin, 4. Nov. 1904.

p. 84. Intrazelluläre Bakteriotoxine: V. C. VAUGHAN, Journ. Amer. Med. Assoc., Vol. XLIII, p. 643 (1904). — Ad Anm. 1: R. BASSENGE u. M. MAYER, Centr. Bakt. (I), Bd. XXXVI, No. 3 (1904).

p. 85. Zu Anm. 4: P. M. ZIKLINSKAJA, Biochem. Centr., Bd. III, Ref. 427 (1904). Geschwindigkeitsgesetz der Hämolyse: V. HENRI, Compt. rend. soc. biol., Tome LVIII, p. 37 (1905); Tetanolyisin: H. SACHS, Berlin. klin. Wochenschr. 1904, No. 16, HENRI, Compt. rend. Tome CXL, p. 101 (1904). — Zu Anm. 9: J. BATTELLI, Compt. rend. soc. biol., Tome LVI, p. 848 (1904).

p. 86. Autolysine: L. F. RETTGERS, Centr. Physiol., 1905, Bd. XIX, p. 42. — Zu Anm. 6: J. MORGENROTH, Zeitschr. Hyg., Bd. XLVIII, p. 177 (1904). Berlin. klin. Wochenschr., 1904, p. 526; P. RÖMER, Die Ehrlichsche Seitenketten-theorie, 1904.

p. 87. Zu Anm. 2: H. SACHS, Centr. Bakt. (I), Bd. XXXVII, p. 251 (1904); R. GRASSBERGER u. A. SCHATTENFROH, Über die Beziehung von Toxin und Antitoxin, 1904.

p. 88. Zu Anm. 1: SV. ARRHENIUS, Zeitschr. Elektrochem., Bd. X, p. 661 (1904); E. v. DÜNGERN, ibid., p. 783; ARRHENIUS u. MADSEN, Centr. Bakt. (I), Bd. XXXVI, p. 612; L. MICHAELIS, Biochem. Centr., Bd. III, No. 1 (1904); H. KOEPE, Pflüg. Arch., Bd. CIII, p. 140 (1904); TH. MADSEN u. L. WALBUM, Chem. Centr., 1904, Bd. II, p. 606; ARRHENIUS, ibid., p. 1420; W. BILTZ, H. MUCH u. C. SIEBERT, Behrings Beitr. exp. Therap., Heft 10 (1905); E. P. PICK u. J. SCHWONER, Zeitschr. exp. Pathol., Bd. I, p. 98 (1905); MADSEN, WALBUM u. NOGUCHI, Acad. Roy. Sc. Danemark, 20. Mai u. 16. Dez. 1904.

p. 89. Zu Anm. 1: E. CLER u. W. DEFALLE, Biochem. Centr., Bd. III, Ref. 993 (1904).

p. 91. Zu Anm. 7: R. GLEGG, Journ. of Hyg. Vol. IV, p. 369 (1904); C. PRAUSNITZ, Berlin. klin. Wochenschr., 1905, No. 9.

p. 92. Zu Anm. 4: R. SCHELLER, Centr. Bakt. (I), Bd. XXXVIII, Heft 1 (1905). — Zu Anm. 8: J. A. CRAW, Journ. of Hyg., Vol. V, p. 113 (1905); Agglutininierung von Hefe durch Boraxzusatz: H. v. LAER, Centr. Bakt. (II), Bd. XIV, p. 333 (1905).

p. 93. Zu Anm. 3: H. BECHHOLD, Zeitschr. physikal. Chem., Bd. XLVIII, p. 385 (1904); M. NEISSER u. U. FRIEDEMANN, Münch. med. Wochenschr., 1904, p. 827; NEISSER, Centr. Bakt. (I), Bd. XXXVI, p. 671 (1904); W. BILTZ, Zeitschr. physikal. Chem., Bd. XLVIII, p. 615 (1904). Pflanzliche Agglutinine: R. SCHIFF, Centr. Bakt. (II), Bd. XIII, p. 217 (1904); V. HENRI, Archiv. di fisiol., Vol. II, p. 98 (1904). — Zu Anm. 4: K. LANDSTEINER u. JAGIĆ, Münch. med. Wochenschr., 1904, p. 1185; F. KIRSTEIN, Zeitschr. Hyg., Bd. XLVI, Heft 2 (1904); E. WEIL, Centr. Bakt. (I), Bd. XXXVI, p. 677; Bd. XXXVII, p. 98 u. 426 (1904). Beteiligung der Bakteriengifte: G. DE ROSSI, Biochem. Centr., Bd. III, Ref. 424 (1904); Centr. Bakt. (I), Bd. XXXVI, p. 685; Bd. XXXVII, p. 106 u. 433 (1904); GIRARD-MANGIN u. V. HENRI, Compt. rend. soc. biol., Tome LVI, p. 931 (1904); R. SCHELLER, Centr. Bakt. (I), Bd. XXXVI, p. 694 (1904).

p. 94. Zu Anm. 5: F. LOEFFLER, Deutsche med. Wochenschr., 1904, p. 1913, wies nach, daß noch auf 150° erhitzte Proteinsubstanzen Präzipitinbildung auslösen können; O. ROSTOSKI, Festschr. f. Salkowski, 1904; L. MICHAELIS, Deutsch. med. Wochenschr., 1904, p. 1240; R. KRAUS u. J. JOACHIM, Centr. Bakt. (I), Bd. XXXVI, p. 662; Bd. XXXVII, p. 73 (1904). Präzipitinreaktion durch Mumienmaterial: J. MAYER, Münch. med. Wochenschr., 1904, p. 663; UHLENHUTH, Deutsche med. Wochenschr., Bd. VI, p. 213 (1904), erhielt jedoch nur bei Mumien bis zum Alter von 66 Jahren positive Resultate. Biochemischer Artbegriff: ABDERHALDEN, Naturwiss. Rundsch., 1904, No. 44, p. 557; H. J. HAMBURGER, Deutsche med. Wochenschr., 1905, p. 212. Zusammenfassung über Präzipitine: L. MICHAELIS, Biochem. Centr., Bd. III, No. 22 (1905); H. FRIEDENTHAL, Berlin. klin. Wochenschr., 1904, p. 339; Arch. f. Physiol. 1905.

p. 96. Zu Anm. 4: G. ROSENFELD, Centr. inn. Med., 1905, No. 14, empfiehlt zweimaliges Vornehmen einer viertelstünd. Auskochung mit Alkohol und sechsstünd. Chloroformextraktion. Sehr gut sei auch Aufschließen mit Alkohol im Bombenrohr.

p. 101. Zu Anm. 2: SHUKOFF, Chem.-Ztg., 1901, p. 1111.

p. 102. Natürl. vorkommende und synthetische gemischte Fettsäureglyceride: H. KREIS u. A. HAFNER, Zeitschr. Unt. Nahr. Genußm., Bd. VIII, p. 611 (1904). — Zu Anm. 1: K. FARNSTEINER, ibid., p. 407. Oleodistearin im Borneotalg von Shorea und Oleodipalmitin im Kakaofett: J. KLIMONT, Monatsh. Chem., Bd. XXV, p. 929 (1904).

p. 105. Zu Anm. 1: A. KICKTON, Zeitschr. Unt. Nahr. Genußm., 1902, p. 458. KREIS, Chem.-Ztg., 1902, p. 897. — Zu Anm. 2: M. WINCKEL, Apothek.-Ztg., Bd. XX, p. 209 (1905). Die hier ausgesprochene Meinung, daß die Vanillin-HCl-Reaktion durch Enzyme bedingt ist, trifft nicht zu. UTZ, Chem. Centr. 1905, Bd. I, p. 1116. — Zu Anm. 6: G. HALPHEN, Bull. soc. chim. (3), Tome XXXIII,

p. 108 (1905).; K. FISCHER u. H. PRYAU, Zeitschr. Unt. Nahr.- u. Genußm., Bd. IX, p. 81 (1905). — Zu Anm. 7: G. HERXHEIMER, Centr. allg. Pathol., Bd. XIV, p. 811 (1903); C. DEFLANDRE, Zeitschr. wiss. Mikr., Bd. XXI, p. 76 (1904); NEUBAUER, Centr. Physiol., 1905, Bd. XIX, p. 149.

p. 106. D. HOLDE, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVIII, p. 1247 (1905), hat jüngst die Existenz natürlich vorkommender Heptadecylsäuren (Margarin- und Datursäure) wiederum gänzlich in Frage gestellt.

p. 107. Zu Anm. 5: Ölsäure: H. RONDEL, Le SUEUR, Proc. chem. soc. Lond., Vol. XX, p. 207 (1904). — Zu Anm. 8: Elaeonmargarinsäure: M. KITT, Chem. Centr., 1904, Bd. II, p. 949. — Zu Anm. 13: Chaulmoogra-säure: F. B. POWER u. F. H. GORNALL, Proc. chem. soc., Vol. XX, p. 135 (1904); Journ. chem. soc. Lond., Vol. LXXXV, p. 838 (1904).

p. 109. Zu Anm. 3: WINCKEL, Chem. Centr., 1904, Bd. II, p. 1522.

p. 111. Zeile 1 von unten: Elaidinsäure: GAWALOWSKI, Chem. Centr., 1905, Bd. I, p. 804. — Zu Anm. 2: FARNSTEINER, Zeitschr. Unt. Nahr.- u. Genußm., Bd. VIII, p. 129 (1904), verwirft die Methode von PARTHEIL u. FÉRIÉ, desgleichen W. FAHRION, Zeitschr. angew. Chem., Bd. XVII, p. 1482 (1904). — Zu Anm. 3: Bronnzahl: F. TELLE, Journ. pharm. chim. (6), Tome XXI, p. 111 (1905).

p. 114. Direkte Glycerinbestimmung durch Acetonextraktion: SHUKOFF u. SCHESTAKOFF, Zeitschr. angew. Chem., 1905, p. 294.

p. 119. Zeile 1 von unten: *Fragaria vesca* L. Samen Fett 20,85 Proz.; Jodzahl 192,3; Glyceride der Linolsäure (81 Proz.), Linolensäure und Ölsäure: J. APARIN, Chem. Centr., 1904, Bd. II, p. 459.

p. 122. Zu *Vitis vinifera*: 10 Proz. Palmitin und Stearin, ferner Linolein, Olein, Ricinolein, Linolensäureglycerid, aber höchstens Spuren von Erucin; $D_{15} = 0,9215$; Jodzahl 142,8: F. ULZER u. K. ZUMPF, Österr. Chemik.-Ztg., Bd. VIII, p. 121 (1905).

p. 123. Zu *Shorea stenoptera*: J. KLIMONT, Monatsh. Chem., Bd. XXV, p. 929 (1901), fand im Borneotalg Tristearin, Tripalmitin und Oleodistearin. — Zu *Theobroma Cacao*: KLIMONT, l. c. wies hier Oleodipalmitin nach. — Zu *Bombacaceae*: *Adansonia digitata*: 63,2 Proz. Fett; $F + 34^\circ$; weiblicher Talg: BALLAND, Journ. pharm. chim. (6), Tome XX, p. 529 (1904). — Zu *Callophyllum inophyllum*: 50,5–55 Proz. Samen Fett; $F + 8^\circ$; D_{15} 0,9428, Jodzahl 92,8; Palmitin, Stearin, Olein: G. FENDLER, Apothek.-Ztg., Bd. XX, p. 6 (1905).

p. 124. *Nicotiana Tabacum*: 30–32 Proz. Samen Fett; D_{15} 0,9232; $E = 25^\circ$; Jodzahl 118,6; liefert 25 Proz. Ölsäure, 15 Proz. Linolsäure, 32 Proz. Palmitinsäure, etwas Stearinsäure: G. AMPOLA u. F. SCURTI, Gazz. chim. ital., Vol. XXXIV (2), p. 315 (1904).

p. 125. Nach *Cucurbita maxima* schalte ein: *Cayaponia cabocla* Mart. 13,66 Proz. Fett von Ricinusölkonsistenz: TH. PECKOLT, Ber. pharm. Ges., Bd. XIV, p. 308 (1904). *Sicydium monospermum* Cogn.: 29,95 Proz. Samen Fett; $D_{22} = 0,927$; PECKOLT, l. c. *Anisosperma passiflora* Manso: 20,83 Proz. Fett von talgartiger Konsistenz; $D_{22} = 0,902$; PECKOLT, l. c.

p. 126. Zu *Carthamus tinctorius* L. Geschälte Früchte: 50,37 Proz. Fett; $F = 5^\circ$; D_{15} 0,9266; Verseifungszahl 191,0; Jodzahl 142,2: G. FENDLER, Chemik.-Ztg., Bd. XXVIII, p. 867 (1904).

p. 128. Über die Fettresorption bei der Keimung von *Fagus silvatica*: G. SANI, Atti Accad. Linc., Vol. XIII (1904), p. 382. Ungekeimte Samen enthielten 38,19 Proz. Fett; nach 8 Keimungstagen war nur noch 5,43 Proz. vorhanden. Während das Fett der ungekeimten Samen flüssig war und die Jodzahl 108,72 besaß, war das Fett aus gekeimten Samen fast fest, mit der Jodzahl 57,47.

p. 130. Zu Anm. 2: NICLOUX, Compt. rend. soc. biol., Tome LVI, p. 839 (1904); V. HENRI u. NICLOUX, ibid., Tome LVII, p. 175 (1904); NICLOUX, Compt. rend., Tome CXXXIX, p. 143 (1904); Archiv. di fisiol., Vol. II, p. 102 (1904). — Zu Anm. 3: S. FOKIN, Chem. Centr., 1904, Bd. II, p. 1617. — Zu Anm. 8: Desgleichen BIRN-SCHLACHTO, Biochem. Centr., Bd. III, Ref. 33 (1904). — Eine vollständige Zusammenfassung der bisherigen Forschungen über tierische und pflanzliche Lipasen gab W. CONNSTEIN, Ergebn. d. Physiol., III. Jahrg., Bd. I, p. 194 (1904). Die Ricinuslipase wirkt nach CONNSTEIN nur auf die wirklichen Fette, d. h. die Glyceride der höheren Fettsäuren; die Glycerinester der niedrigen Fettsäuren und anderweitige Alkohol-Säureester werden nicht oder nur spurenweise angegriffen.

p. 131. Zu Anm. 1: A. E. TAYLOR, Centr. Physiol., Bd. XVIII, p. 524 (1904) für Ricinuslipase. Esterspaltung durch Lipase: H. D. DAKIN, Journ. of Physiol., Vol. XXXII, p. 199 (1905).

p. 132. Zu Anm. 3: W. CROSER, Biochem. Centr., Bd. III, No. 4 (1904).

p. 134. Zeile 10 von unten: Insbesondere spricht für die lokale Entstehung des Reservefettes die Erfahrung PFEFFERS: Jahrb. wiss. Bot., Bd. VIII, p. 510 (1872); Pflanzenphysiologie, II. Aufl., Bd. I, p. 616 (1897), daß in den unreif dem Carpell entnommenen Samen von *Paeonia* an Stelle der massenhaft gespeicherten Stärke Fett tritt.

p. 138. Curcuma: Wassergehalt 8,07—9,08 Proz., Rohfett 7,51—8,84 Proz. A. E. LEACH, Chem. Centr., 1904, Bd. II, p. 1621.

p. 140. Die Rinde von *Rhamnus Purshiana* enthält nach H. A. D. JOWETT, Chem. Centr., 1905, Bd. I, p. 388, 2 Proz. Fett, bestehend aus den Glyceriden der Arachinsäure und Myristinsäure, sowie aus freier Arachinsäure.

p. 141. Die hier im Sinne A. FISCHERS gegebene Auffassung über den Fettgehalt der Holzpflanzen stützt sich nur auf mikrochemische Reaktionen und bedarf notwendig der Sicherstellung durch analytische Methoden. Ausführliche Arbeiten in dieser Richtung fehlen derzeit noch; doch muß darauf hingewiesen werden, daß VANDELDE (l. c., p. 140) angibt, der Fettgehalt bleibe bei Holzpflanzen das ganze Jahr hindurch annähernd gleich, während der Zuckergehalt im Winter stark zunehme. Auch hat nach brieflichen Mitteilungen von Herrn Prof. Dr. BERTHOLD an den Verf. MACH im Göttinger Laboratorium in einigen unveröffentlichten Analysen von Tiliazweigen gefunden, daß im Winter trotz des Schwindens der Stärke eine erhebliche Fettvermehrung nicht vorhanden ist. [Vgl. auch BERTHOLD, Untersuch. zur pflanzl. Organisat., II. Teil, 1. Hälfte, p. 222 (1904)]. Die im Texte gegebene Auffassung bedarf somit notwendig einer Revision.

p. 144. Zu Anm. 5: Fettbildung bei Bouillonkulturen von *Bacill. pyocyaneus*: S. P. BEEBE u. B. H. BUXTON, Americ. Journ. Physiol., Vol. XII, p. 466 (1905); SLOSSE, Arch. internat. de physiol., Tome I, p. 284 (1904). — Fettspaltung durch Bakterien: CONNSTEIN, Ergebn. d. Physiol., 3. Jahrg., Bd. I, p. 226 (1904).

p. 146. Nach CARRACIDO, Biochem. Centr., Bd. III, Ref. 1261 (1904), wird durch stärkere Eiweißdarreichung die Glycerinbildung durch gärende Hefe gesteigert. Die Meinung des genannten Autors, daß das Glycerin durch Umbildung der Proteinsubstanzen entstehe, wird jedoch durch kein weiteres Argument gestützt.

p. 148. Zeile 2: Nach W. HEINISCH u. J. ZEILNER, Monatsh. Chem., Bd. XXV, p. 537 (1904), besteht das Fett von *Amanita muscaria* zu 90 Proz. aus freier Ölsäure; ferner wurden darin freie Palmitinsäure und Butyrin gefunden. Linolensäure fehlt. — Über Fettbildung bei Pilzen: A. PERRIER, Compt. rend., Tome CXL, p. 1052 (1905).

p. 149. Zu Anm. 2: E. BACHMANN, Ber. bot. Ges., Bd. XXII, p. 44 (1904).

p. 150. Zu Anm. 10: KEEGAN, Bot. Centr., Bd. XCVI, p. 575 (1904), fand in den Sporen von *Lycopodium Selago* 47 Proz. Fettsäureglyceride, freie Fettsäuren und Phytosterin.

p. 153. Mikrochemische Unterscheidung von Fetten und Lecithin unter Lösung der ersteren in Aceton: C. DEFLANDRE, Zeitschr. wiss. Mikr., Bd. XXI, p. 77 (1904). — Darstellung von Lecithin aus Eigelb: E. ROAF u. E. S. EDDIE, Thompson Yates and Johnston Labor. Rep. Liverpool, Vol. VI, p. 201 (1905).

p. 154. Betain: A. VELICH, Zeitschr. Zuckerindustr. Böhm., Bd. XXIX, p. 14 (1904); K. ANDRLIK, ibid., Bd. XXVIII, p. 404; VL. STANEK, ibid. p. 578; VELICH u. STANEK, ibid., Bd. XXIX, p. 205. — Zu Anm. 1: E. SCHMIDT, Lieb. Ann., Bd. CCCXXXVII, p. 37 ff. (1904): Cholin, Neurin und verwandte Verbindungen.

p. 155. Zu Anm. 1: Glycerolphosphorsäure wurde von PELOUZE zuerst synthetisch gewonnen.

p. 156. Zu Anm. 8: E. SCHULZE, Chem.-Ztg., Bd. XXVIII, p. 751 (1904). — Beweise für die unsymmetrische Lecithinformel lieferten neucstens R. WILLSTÄTTER u. K. LÜDECKE, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVII, p. 3753 (1904), durch die Untersuchung der bei der Lecithinspaltung entstehenden linksdrehenden Glycerinphosphorsäure:

$$\begin{array}{c} \text{OH} > \text{C} < \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{PO}_3\text{H}_2 \\ \text{H} > \text{C} < \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$$

Vgl. auch FR. B. POWER u. F. TUTIN, Proc. chem. soc., Vol. XXI, p. 72 (1905).

p. 163. Nach J. H. CORLIAT, Americ. Journ. Physiol., Vol. XII, p. 353 (1904), vermag Lipase Lecithin unter Bildung von Cholin und Fettsäuren zu spalten, nicht aber Pepsin oder Trypsin. Im Hirngewebe ist lecithinspaltendes Enzym zugegen. Auf pflanzenphysiologischem Gebiete fehlen Untersuchungen gänzlich.

p. 164. Zeile 1 von unten: Cholesterinreaktion von NEUBERG und RATCH-WERGER, Festschr. f. Salkowski 1904: Eine alkoholische Cholesterinlösung mit Rhamnose versetzt und mit konzentrierter H_2SO_4 überschichtet, gibt einen himbeerroten Farbering. Die Reaktion beruht auf Bildung von Methylfurfural und gelingt auch unter Anwendung des letzteren direkt. Nicht alle Cholesterine geben diese Probe,

so nicht Phytosterin; wohl aber Abietinsäure. — Zu Ann. 4: F. ZETSCHE, Pharm. Centralhalle, Bd. XXXIX, p. 877 (1898); Veränderungen der Cholesterine durch Licht: E. SCHULZE u. E. WINTERSTEIN, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XLIII, p. 316 (1904).

p. 165. Zeile 10: In der Rinde von *Rhamnus Purshiana* fand JOWETT, Chem. Centr., 1905, Bd. I, p. 388, einen Arachinsäureester des phytosterinartigen Rhamnol $C_{26}H_{42}O$. — Zeile 4 von unten: Nach DIELS und ABERHALDEN, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVII, p. 3092 (1904) entspricht die als Oxydationsprodukt des Cholesterins erhaltene Säure nicht der früher aufgestellten Formel, sondern der Zusammensetzung $C_{27}H_{44}O_2$, wodurch die früher geäußerten Ansichten über den Oxydationsprozeß und den Zerfall des Cholesterins unhaltbar geworden sind; A. WINDAUS u. G. STEIN, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVII, p. 3699 u. 4753 (1904), nehmen an, daß dem Cholesterin ein mit dem reduzierten Reten verwandter Kohlenwasserstoff mit 5 Ringen zugrunde liege, so daß die Cholesterine als komplizierte Terpene aufzufassen wären, die mit Fetten nichts zu tun haben.

p. 166. Auch NEUBERG u. RAUCHWERGER l. c. denken daran, daß das Cholesterin vielleicht ein retenartiges Ringsystem enthalte, da es einige Farbenreaktionen mit der vom Reten abstammenden Abietinsäure teilt.

p. 168. Phytosterin aus Vitissamen: Ampelosterin von G. SANI, Accad. Linc. (5), Vol. XIII (2), p. 551 (1904); $F\ 129-130^\circ$; wasserfrei $C_{26}H_{43}OH$, linksdrehend: $\alpha_D^{15} = -30,45^\circ$ in Chloroformlösung im 100 mm Rohr.

p. 170. Nach J. SACK u. B. TOLLENS, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVII, p. 4105 (1904), ist das Phytosterin aus der Rinde von *Roucheria Griffithiana* Planch. (Linaceae) mit dem Lupeol aus Lupinensamenschalen identisch; ebenso kommt Lupeol nach ROMBURGH (zit. von SACK u. TOLLENS l. c.) als Zimtsäureester in manchen Guttapercha-Sorten vor. Im Milchsaft der *Alstonia costulata* Miq. fanden SACK u. TOLLENS, l. c. 4110, drei phytosterinartige Stoffe: Alstol $C_{24}H_{38}O$; $F\ 158^\circ$; $\alpha_D + 56,4^\circ$; Alstonin $C_{14}H_{22}O$; $F\ 191-2^\circ$; $\alpha_D + 49^\circ$; Isoalstonin $C_{14}H_{22}O$, $F\ 163^\circ$, $\alpha_D + 65,5^\circ$. Aus der Rinde von *Rhamnus Purshiana* gewann H. A. D. JOWETT, Chem. Centr., 1905, Bd. I, p. 388, das Rhamnol $C_{26}H_{42}O$; $F\ 135-6^\circ$, vielleicht identisch mit Quebrachol, sowie mit dem Phytosterin der Bruceasamen (p. 168).

p. 175. WENT, Rec. trav. bot. Néerland, No. 1, p. 106 (1904) denkt daran, daß das Karotin Zellenzyme gegen zerstörende Lichtwirkungen schützen könnte. — Daß zwischen Karotin und Phytosterinen chemische Beziehungen bestehen, nimmt neuestens auch TSCHIRCH, Ber. bot. Ges., Bd. XXII, p. 419 (1904) an. Da vor kurzem ein gelbgefärbter Kohlenwasserstoff dargestellt wurde, welcher ebenso wie das Karotin

leicht oxydabel ist, das Fulven: $\begin{array}{c} \text{CH:CH} \\ \text{CH:CH} \end{array} > \text{C:CH}_2$, J. THIELE, Ber. chem. Ges.,

Bd. XXXIII, p. 666 (1900), so wäre zu untersuchen, ob die Karotine irgend welche Beziehungen zu diesem haben.

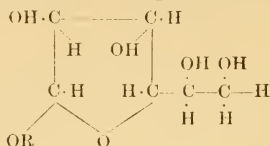
p. 177. Nach E. MONTANARI, Chem. Centr. 1905, Bd. I, p. 544, ist das Tomatenkarotin nicht mit dem Möhrenkarotin identisch, sondern ist ein Dikarotin $C_{52}H_{74}$ ($F\ 170^\circ$). — Nach TSCHIRCH, Ber. Bot. Ges., Bd. XXII, p. 414 (1904), ist die Mannigfaltigkeit der gelben Blüten- und Fruchtfarbstoffe bedeutend größer, als bisher angenommen war. Nach dem Spektrum, welches mit Hilfe des Quarzspektrographen angenommen wurde, lassen sich nach TSCHIRCH folgende Gruppen unterscheiden: I. Xanthokarotin(Karotin)gruppe: 3 Bänder, keine Endabsorption: Xanthokarotin der Laubblätter, Daucuskarotin, Primula, Caltha, Leontodon, Helianthus, Crocusnarben, Kerria, Geum, Viola biflora. 1a. Narcissusgruppe: 3 Bänder und ein viertes bei h—H: Narcissus, Ranunculus; 1b. Melilotusgruppe: 3 Bänder und ein viertes, sowie Endabsorption des Ultraviolett: Melilotus, Calendula, Cytisus, Citrus Aurantium; 1c. Verbascumgruppe: 2 Bänder und Endabsorption: Verbascum, Tulipa, Viola tricolor. II. Capsicumgruppe: 3 Bänder, aber stark nach Rot verschoben: Capsicum, vielleicht auch Polycystin und Lycopin. III. Xanthophyllgruppe: nur Endabsorption: Tropaeolum, Brassica, Citrus Limonum, Myristica-arillus, Peridermium, Skleroxanthin. IV. Oenotheragruppe: Band im Ultraviolett. V. Coreopsisgruppe: Band bei H—K, Ultraviolett wird durchgelassen. VI. Carthamusgruppe: Zwei Bänder im Ultraviolett.

p. 190. Zu Ann. 4: Theorie der Lävulinsäurebildung: E. ERLIENMEYER jun., Journ. prakt. Chem. (2), Bd. LXXI, p. 382 (1905).

p. 197. In Col. 2 ist unter „Dulcit“ Idit einzutragen.

p. 199. Ann. Zeile 1 von unten schalte ein nach „Substanzen“: . . . nachdem er 2 Jahre zuvor dieses Phänomen bereits an einer „amorphen organischen Substanz“ (Terpentinöl) beobachtet hatte. — Ausführliche Daten über das Drehungsvermögen optisch aktiver Stoffe bei P. WALDEN, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVIII, p. 345 (1905).

p. 200. Für Glukose und ihre Derivate wäre nach ARMSTRONG, LOWRY und nach BEHREND u. ROTH (Ann. 7) folgende Konstitutionsformel anzunehmen:



Multitrotation: EUG. ROUX, Chem. Centr., 1905, Bd. I, p. 812; C. TANRET, Bull. soc. chim. (3), Tome XXXIII, p. 337 (1905); E. RIMBACH u. O. WEBER, Zeitschr. physikal. Chem., Bd. LI, p. 473 (1905). (Einfluß anorgan. Salze.) — Zu Ann. 7: C. S. HUDSON, *ibid.*, Bd. L, p. 273 (1904); J. A. MILROY, *ibid.*, p. 443; G. HEIKEL, Lieb. Ann., Bd. CCCXXXVIII, p. 71 (1904); R. BEHREND, *ibid.*, p. 105.

p. 201. Von großem Interesse ist der durch A. WINDAUS u. F. KNOOP, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVIII, p. 1166 (1905); Hofmeist. Beitr., Bd. VI, p. 392 (1905),

festgestellte Übergang von Traubenzucker in Methylimidazol:

$$\begin{array}{c}
 \text{CH}_3 \cdot \text{C} - \text{NH} \\
 \parallel \quad \diagdown \\
 \text{CH} - \text{N} \quad \text{CH}
 \end{array}$$

bei Behandlung mit Zinkhydroxyd-Ammoniak in der Kälte.

p. 202. Zu Ann. 1: C. NEUBERG, Ergebn. Physiol., III. Jahrg., Bd. I, p. 385 (1904); C. NEUBERG u. W. NEIMANN, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XLIV, p. 97, 114, 127 (1905); AN. MEDWEDEW, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVIII, p. 1646 (1905). — Zu Ann. 13: Anwendung von Orcin als Reagens auf Glukose und Fruktose: A. NEUMANN, Berlin. klin. Wochenschr., No. 41, p. 1073 (1904). — Furfurol + H₂SO₄ als Reagens auf hydroxylierte C-Verbindungen: G. GUÉRIN, Journ. pharm. chim. (6), Tome XXI, p. 14 (1905).

p. 204. Zuckertitrierung mit ammoniak. Cu-Lösung nach PAVY: M. KUMAGAWA u. K. SUTO, Festschr. f. Salkowski, p. 211 (1904). Zuckerbestimmung mit Fehlingscher Lösung: F. P. LAVALLE, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVIII, p. 2170 (1905). N-Bestimmung nach KJELDAHL bei Hydrazonen und Osazonen: J. MILBAUER, Zeitschr. Zuckerindustrie Böhm., Bd. XXVIII, p. 338 (1904). Gegenseitige Verdrängung von Zuckergruppen in Hydrazonen: VOTOČEK u. VONDRAČEK, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVIII, p. 1093 (1905).

p. 205. Zu Ann. 7: R. OFNER, Monatshefte Chem., Bd. XXV, p. 611 (1904); R. KAHL, Zeitschr. Ver. Rübenzuckerindustrie, 1904, p. 1091. — Semikarbazone der Hexosen: MAQUENNE u. GOODWIN, Bull. soc. chim. (3), Tome XXXI, p. 1075 (1904). — Methylphenylhydrazinverbindungen: R. OFNER, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVII, p. 3362, 4399 (1904). Trennung und Isolierung von Zuckerarten mittels ihrer Osazone: E. VOTOČEK u. R. VONDRAČEK, *ibid.*, p. 3854.

p. 208. Zu Ann. 4: Kritisches zur SELIWANOFF-ROSINSCHEN Probe: F. UMBER, Festschr. f. Salkowski (1904). — Zu Ann. 5: R. OFNER, Monatshefte Chem., Bd. XXV, p. 611 u. 1153 (1904); C. NEUBERG, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVII, p. 4616 (1904). Mikrochemische Anwendung: V. GRAFE, Sitz.-Ber. Wien. Akad., 2. März 1905. — Pentosenchemie: C. NEUBERG, Ergebn. Physiol., III. Jahrg., Bd. I, p. 380 (1904).

p. 209. Pentosenreaktionen: R. u. O. ADLER, Pflüg. Arch., Bd. CVI, p. 323 (1905). Zur Phloroglucinprobe: E. PINOFF, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVIII, p. 766 (1905).

p. 211. Zu Ann. 1: VOTOČEK, Ber. chem. Ges. XXXVII, p. 3859 (1904).

p. 213. Zu Ann. 7: Der von VINCENT u. MEUNIER in Rosaceenfrüchten beobachtete angebliche Okit ist nach den Untersuchungen von G. BERTRAND, Compt. rend. Tome CXXXIX, p. 802 u. 983 (1904), ein Hexit. Anfangs als „Sorbierit“ bezeichnet, stellte er sich bald als identisch heraus mit d-Idit: CH₂OH $\begin{array}{c} \text{H} \text{ OH} \text{ H} \text{ OH} \\ | \quad | \quad | \quad | \\ \text{OH} \text{ H} \text{ OH} \text{ H} \end{array}$ CH₂OH.

Dieser Alkohol entsteht neben d-Sorbit bei der Reduktion von Sorbose und hängt demnach physiologisch wohl mit dem letzteren Zucker der Rosaceenfrüchte zusammen.

p. 215. Tetramethylglukose: TH. PURDIE u. J. C. IRVINE, Journ. Chem. Soc. London, Vol. LXXXV, p. 1049 (1904); Alkylierung der Galaktose: IRVINE u. A. CAMERON, *ibid.*, p. 1071.

p. 216. Darstellung von β-Methylglykosid: L. MAQUENNE, Bull. soc. chim. (3), Tome XXXIII, p. 469.

p. 220. Zu Ann. 1: E. A. ARMSTRONG u. R. T. CALDWELL, Proc. Roy. Soc. London, Vol. LXXXIII u. LXXXIV (1904).

p. 222. Hydrolyse von Rohrzucker durch sehr verdünnte Säuren: ARMSTRONG u. CALDWELL, *ibid.*, Bd. LXXIV, p. 195 (1904).

p. 223. Geschwindigkeitsgesetz der Hydrolyse von Maltose durch Maltase: V. HENRI u. CH. PHILOCHE, *Compt. rend. soc. biol.*, Tome LVII, p. 170 (1904); Nachweis kleiner Maltosemengen neben Dextrose: J. L. BAKER u. DICK, *Chem. Centr.*, 1905, Bd. I, p. 1279.

p. 228. Bestimmung der Humussubstanzen in der Ackererde; C. ASCHMAN u. H. FABER, *Chemik.-Ztg.*, Bd. XXIII, p. 61 (1899); Humussäuren: A. MAYER, *Landw. Versuchst.*, Bd. LX, p. 475 (1904).

p. 233. Zeile 23: Nach „Phycomyces“ schalte ein: . . . „sowie aus mehreren Ascomyceten und Basidiomyceten Glykogenpräparate . . .“ — Zeile 5 von unten: Die Priorität der Entdeckung des Glykogens gebührt wohl CLAUDE BERNARD allein. Vgl. CLAUDE BERNARD, *Ann. chim. phys.* (5), Tome VIII, p. 376 (1876).

p. 234. Zeile 10: Nach „CLAUDIAU“ schalte ein: „welcher das Glykogen von Hefe, Amanita und Boletus genau studierte.“ — Zu Anm. 1: Z. GATIN-GRUŻEWSKA u. W. BILTZ, *Pflüg. Arch.*, Bd. CV, p. 115 (1904); GATIN-GRUŻEWSKA, *Compt. rend.* 20. Juni 1904. — Zu Anm. 2: Mikrochem. Glykogennachweis: A. FISCHER, *Bot. Ztg.*, 1905, Aht. I, p. 65, *Anat. Anz.*, Bd. XXVI, p. 399 (1905).

p. 236. E. BUCHNER u. S. MITSCHERLICH, *Zeitschr. physiol. Chemie*, Bd. XLII, p. 554 (1904) fanden, daß die Hefe besonders rasch ihr Glykogen verliert, wenn man sie abpreßt, siebt, und sodann in dünner Schicht an der Luft ausbreitet; bei 35–45° ist die Hefe binnen 3–4 Stunden völlig glykogenfrei, bei Zimmertemperatur in 8 Stunden, ohne daß die Gärkraft eine Abnahme aufweist. Solche Hefe läßt sich auch zum Nachweise von Zucker im Harn verwenden, wo Zymum wegen seines Glykogengehaltes nicht brauchbar ist.

p. 238. Zu Zeile 10: Nachdem ERRERA, *Bull. Soc. Belge de Microsc.*, 20. juin 1892, p. 154, auf Glykogenreaktion im Zellinhalte von Bakterien aufmerksam gemacht hatte, fand BEJERINCK . . . — Zu Anm. 5: B. HEINZE, *Centr. Bakt.* (II), Bd. XIV, p. 84 (1905). — Zu Anm. 6: HEINZE, *l. c.*, p. 76.

p. 243. Zeile 14: Schalte ein nach „nicht“: hingegen gedeihen nach BEJERINCK, *Centr. Bakt.* (II), Bd. VII, p. 561 (1901); *Arch. Néerland.* (II), Tome VIII, p. 190 u. 319 (1903), die N-fixierenden Azotobacterformen auf Mannitnährboden, welcher nur sehr schwierig Buttersäuregärung unterhält.

p. 246. Amylalkoholbildung durch Bakterien auf Kosten von Zucker oder Kohlenhydraten findet sich mehrfach angegeben; so von PERDRIX, *Ann. Inst. Pasteur*, Tome V, p. 286 (1891); O. EMMERLING, *Ber. chem. Ges.*, Bd. XXXVII, p. 3535 (1904); H. H. PRINGSHEIM, *ibid.*, Bd. XXXVIII, p. 486 (1905); EMMERLING, *ibid.*, p. 953. Doch ist Genaueres über die betreffenden Mikroben und Stoffwechselprozesse noch festzustellen. A. SEGIN, *Centr. Bakt.* (II), Bd. XII, p. 397 (1904), fand, daß verschiedene Spaltpilze wohl Arabinose und Xylose gut verarbeiten, nicht jedoch α -Glukoheptose und Quercit.

p. 247. Nach C. WEHMER, *Ber. bot. Ges.*, Bd. XXIII, p. 122, *Centr. Bakt.* (II), Bd. XIV, p. 556 (1905), ist die Alkoholgärung bei *Mucor* auch am Luftmycel nachweisbar und ist vom Luftzutritt unabhängig.

p. 248. Zu Anm. 2: T. KRASNOSSELSKY, *Centr. Bakt.* (II), Bd. XIII, p. 673 (1904), fand Gärung bei *Mucor spinosus*, nicht aber bei *Aspergillus niger*. Zu Anm. 8: Vor „J. Wortmann“ schalte ein: P. LINDNER, *Wochenschr. Brauer.*, Bd. XVII, p. 173 (1900).

p. 250. Da die von der gärenden Hefe produzierte Gesamt- CO_2 nicht ausschließlich der Alkoholgärung entstammt, so ist es nicht auffallend, daß gewisse Schwankungen des Verhältnisses $\frac{\text{C}_2\text{H}_5\text{O}}{\text{CO}_2}$ während des Gärvorganges stattfinden.

Nach LINDET u. P. MARSAIS, *Compt. rend.*, Tome CXXXIX, p. 1223 (1904), übersteigt anfangs die Bildung des Alkohols die CO_2 -Produktion um ein geringes, wie es der Gärungsgleichung entspricht; später wird relativ mehr CO_2 produziert, so daß sich das Verhältnis dem Werte 1 nähert. — Bestimmung des Alkohols durch Gefrierpunktserniedrigung in salzfreier Lösung: R. GAUNT, *Zeitschr. analyt. Chem.*, Bd. XLIV, p. 106 (1905).

p. 251. Apparat zum Auffangen der Gärungsgase: E. HOFSTÄTER, *Centr. Bakt.* (II), Bd. XII, p. 765 (1904).

p. 253. Da BUCHNER und MEISENHEIMER, *Ber. chem. Ges.*, Bd. XXXVIII, p. 622 (1905), bei der zellfreien Gärung stets Bildung kleiner Mengen von Essigsäure (0,01 bis 0,33 Proz.) beobachteten, so sind sie geneigt, ein Enzym im Hefesaft anzunehmen, welches 1 Äqu. Glukose unter Bildung von 3 Äqu. Essigsäure spaltet: Glukacetase. Zu Anm. 18: HANOW, *Chemik.-Ztg.*, 1898, p. 747; O. EMMERLING, *Ber. chem. Ges.*, Bd. XXXVII, p. 3535 (1904). Essigsäurebildung

bei der alkoholischen Gärung: R. REISCH, Centr. Bakt. (II), Bd. XIV, p. 572 (1905).

p. 256. Anm., Zeile 9 von unten: L. IWANOFF, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XLII, p. 464 (1904).

p. 257. Nach A. HARDEN u. W. J. YOUNG, Journ. of Physiol., 1904, p. 32, sind im Hefesaft kochbeständige Stoffe zugegen, welche die Zymasewirkung fördern und wie ein Coferment wirken: diese Substanzen sind dialysierbar und durch Alkohol fällbar. — Acetondauerpräparate von *Mucor*arten und *Aspergillus niger*: S. KOSTYTSCHEW, Centr. Bakt. (II), Bd. XIII, p. 490 (1904). — Einwirkung verschiedener Stoffe auf die Gärkraft von Zymase: E. BUCHNER u. W. ANTONI, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XLIV, p. 206 (1905).

p. 258. M. RUBNER, Arch. Hyg., Bd. XLIX, p. 355 (1904), fand die Gärungswärme der Saccharose pro 1 g zu 149,5 Kal. — Zu Anm. 7: H. EULER, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XLIV, p. 53 (1905). — Zu Anm. 12: P. MAZÉ, Ann. Inst. Past., Tome XVIII, p. 277 (1904).

p. 259. Weitere Mitteilungen von E. BUCHNER und E. MEISENHEIMER, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVIII, p. 620 (1905), berichten über ausgedehntere Erfahrungen bezüglich Bildung kleiner Milchsäurequantitäten in bakterienfreiem, mit Zucker versetztem Hefepreßsaft. Die Verfasser äußern sich hier bestimmter dahin, daß die Spaltung des Zuckers in der Alkoholgärung durch zwei Enzyme bewirkt wird: die Zymase spaltet den Zucker in Milchsäure und die Lactacidase spaltet die Milchsäure weiter in Alkohol und CO_2 . Für die Vergärung der Milchsäure durch *Eurotiosis Gayoni* hatte P. MAZÉ, Ann. Inst. Past., T. XVI, p. 446 (1902), Compt. rend., Tome CXXXIV, p. 241 (1902), schon früher die Milchsäure als Zwischenstufe des Zuckerzerfalls aufgefaßt. Als intermediäres Produkt zwischen Glukose und Milchsäure sieht BUCHNER jetzt mit A. WOHL und J. U. NEF, Lieb. Ann., Bd. CCCXXV, p. 254 u. 279 (1904), das Methylglyoxal oder Brenztraubensäurealdehyd: $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{COH}$ an. Vgl. auch WINDAUS u. KNOOP, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVIII, p. 1167 (1905); E. ERLÉNMEYER JUN., Journ. prakt. Chem., Bd. LXXI, p. 382 (1905).

p. 262. Hemmung durch Metalle: L. NATHAN, Centr. Bakt. (II), Bd. XIV, p. 289 (1905).

p. 263. Wenn es richtig ist, die alkoholische Gärung als einen Doppelprozeß aufzufassen, bei welchem die Milchsäurebildung aus Zucker durch Enzymwirkung den ersten Akt darstellt, so dürfen wir auch die Milchsäuregärung des Zuckers nicht mehr als ausschließlich bakteriellen Prozeß innerhalb der Pflanzenwelt hinstellen.

p. 269. Kann sind die ersten Anhaltspunkte zur Auffassung der Milchsäuregärung als enzymatischer Vorgang gewonnen, so besitzt das problematische Enzym schon eine Anzahl wenig harmonisierender Benennungen. BUCHNER u. MEISENHEIMER, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVIII, p. 621 (1904), schlagen im Anschlusse an die Auffassung der Alkoholgärung als Doppelprozeß vor, dasjenige Enzym, welches Zucker in Milchsäure überführt, als Zymase zu bezeichnen, während das Enzym, welches die Milchsäure in $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} + \text{CO}_2$ spaltet, Lactacidase heißen soll. STOKLASA, Centr. Bakt. (II), Bd. XIII, p. 86 (1904), Ber. Bot. Ges., Bd. XXII, p. 460 (1904) nennt das Zucker in Milchsäure zerlegende Enzym Lactolase.

p. 271. Zu Anm. 4: E. A. ROTHMANN, Centr. Bakt. (I), Bd. XXXVII, p. 491 (1904).

p. 272. Zeile 22 schalte ein: „und überhaupt ist der Platz der hier besprochenen Stoffwechselvorgänge unter den ‚Gärungen‘ ein höchst unsicherer und fragwürdiger. Daß es sich um sehr verschiedenartige Erscheinungen bei der sogenannten ‚schleimigen Gärung‘ handelt, ist wohl außer Zweifel“.

p. 276. Nicht invertierende Hefen: H. v. LAER, Centr. Bakt. (II), Bd. XIV, p. 550 (1905).

p. 278. Zu Anm. 4: BOKORNY, Centr. Bakt. (II), Bd. XIV, p. 527 (1905).

p. 279. Geschwindigkeit der Maltosewirkung und Hemmung der Maltose-spaltung durch Gegenwart von Traubenzucker oder Fruktose: V. HENRI u. M^{lle} PHILOCHE, Compt. rend. soc. biol., 29. juillet 1904.

p. 280. BOURQUELOT u. H. HÉRISSEY, Compt. rend. Tome CXXXIX, p. 874 (1904), haben jüngst über Untersuchungen berichtet, welche tatsächlich die allgemeine Verbreitung von Trehalase in Pilzgeweben erwiesen haben.

p. 282. Anm. 11: E. F. ARMSTRONG, Proc. Roy. Soc. Lond., Vol. LXXIV, p. 188 (1904), hat jedoch Einwände gegen die Meinung von BOURQUELOT hinsichtlich einer Beimengung geringer Laktasemengen im Emulsin erhoben. Verbreitung von Milchzucker spaltenden Enzymen in Pflanzen: BRACHIN, Journ. pharm. chim., 1. Oct. 1904.

- p. 283. Spaltung von Triacetylglukose durch Bakterien- (und Speichel-) Enzyme: J. E. HINKINS, Amer. chem. journ., Vol. XXXIV, p. 164 (1905).
- p. 288. Glykogenlösendes Enzym der Hefe: W. HENNEBERG, Centr. Bakt. (II), Bd. XIII, p. 102 (1904).
- p. 291. Zu Anm. 1: OMELJANSKI, Lafars Handb. techn. Mykol., Bd. III, p. 245 (1905). — Pektin gärung: J. BEHRENS, *ibid.*, p. 269. Das zu supponierende, von den Bakterien produzierte pektinlösende Enzym wurde als Pektosinase bezeichnet. — Cytase bei Bakterien: L. R. JONES, Centr. Bakt. (II), Bd. XIV, p. 257 (1905).
- p. 295. Zu Anm. 6: S. CONDELLI, Gazz. chim. ital., Vol. XXXIV (1904). — Holzzersetzung durch Pilze: J. LINDROTH, Naturwiss. Zeitschr. Landw., Bd. II, p. 393 (1904). C. v. TUBEUF, Lafars Handb. techn. Mykol., Bd. III, p. 286 (1905).
- p. 296. Zu Anm. 1: O. EMMERING, *ibid.*, Bd. I, p. 429 (1904).
- p. 298. Zu Anm. 2: Verbrennliche gasförmige Kohlenstoffverbindungen in der Luft: H. WOLPERT, Arch. Hyg., Bd. LII, p. 151 (1904), fand in der freien Außenluft von Berlin hiervon mindestens 0,015 Promille oder etwa 4,5 Proz. des Gesamt-CO₂-Gehaltes. In 100 cbm Pariser Stadtluft fand A. TRILLAT, Bull. soc. chim. (3), Tome XXXIII, p. 393 (1905), 47—55 mg Formaldehyd.
- p. 301. Zu Anm. 19: Verarbeitung von Calciumlaktat durch den anaëroben Bacill. holobutyricus: L. PERDRIX, Compt. rend. soc. biol., Tome LVII, p. 481 (1904). — Hier ist ferner die wichtige Feststellung von P. MAZÉ, Ann. Inst. Past., Tome XVI, p. 446 (1902); Compt. rend., Tome CXXXIV, p. 241 (1902), aufzunehmen, wonach Eutrotopsis Gayoni Milchsäure unter Bildung von Äthylalkohol und CO₂ verarbeitet.
- p. 303. Zeile 3: Über die Beziehungen zwischen Zucker und Aminosäuren: C. NEUBERG, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XLIV, p. 134 (1905).
- p. 313. Zeile 8: Unter der Annahme, daß die kristallinischen Aufbau-elemente der Stärkekörner aus quellbaren, den Eiweißkristallen analogen Amylose-kristallen bestehen, lassen sich die wesentlichen Grundzüge der MEYERSchen Theorie aufrecht erhalten. — Zu Anm. 1: H. FISCHER, Beihefte bot. Centr., Bd. XVIII (1), p. 409 (1905).
- p. 315. Jodstärke: M. PADOA u. B. SAVARÉ, Chem. Centr., 1905, Bd. I, p. 1593.
- p. 317. Zu Anm. 1: Fettsäureester der Stärke: A. KEDIASCHWILI, Chem. Centr., 1904, Bd. II, p. 1029.
- p. 318. Nach EUG. ROUX, Compt. rend., Tome CXL, p. 410 (1905), gelingt es, die Amylocellulose (α -Amylose) durch Erhitzen auf 150° in Granulose überzuführen, und wenn das Erhitzen nicht zu lange gewährt hat, so ist der Prozeß reversibel.
- p. 323. Zu Anm. 10: HOR. T. BROWN, Zeitschr. gesamt. Brauwes., Bd. XXVIII, p. 97 (1905). — Aufschließen der Stärke mit alkohol. KOH: O. LIETZ, Ber. pharm. Ges., 1902, p. 253. Quantitative Stärkebestimmung durch Fällung der verkleisterten Stärke durch Jod bei Gegenwart von Natriumacetat: A. KAISER, Chem.-Ztg., 1902, p. 180.
- p. 330. Zu Anm. 11: E. GODLEWSKI, Allg. Brauer- u. Hopfenztg., Bd. XLIV, No. 199 (1904). — Zu Anm. 13: T. TAKAHASHI, Bull. Coll. Agric. Tokyo, Vol. VI, p. 439 (1905).
- p. 331. Zu Anm. 1: Einwände bei P. MAZÉ, Ann. Inst. Past., Tome XVIII, p. 378 u. 535 (1904); J. STOKLASA, Ber. bot. Ges., Bd. XXII, p. 460 (1904), gab an, daß bei der anaëroben Atmung keimender Samen ebenso Milchsäure als Intermediärprodukt aus Zucker entsteht, wie bei der alkoholischen Hefegärung.
- p. 337. Zu Anm. 1: Anatomie des Maisskutellums: ETH. SARGANT und AGN. ROBERTSON, Ann. of Bot., Vol. XIX, p. 115 (1905).
- p. 339. Zu Anm. 5: Versuche von SACHAROW, Biochem. Centr., Bd. III, Ref. 298 (1905) sollen sogar beweisen, daß ohne Sauerstoffzutritt auch Wirkung fertig gebildeter Diastase nicht statthat. — Einfluß des Verflüssigungszustandes der Stärke auf die diastatische Hydrolyse: A. FERNBACH u. J. WOLFF, Compt. rend., Tome CXL, p. 1067 (1905).
- p. 344. Hemmung der Amylasewirkung durch Säureamide. J. EFFRONT, Compt. rend. soc. biol., Tome LVII, p. 234 (1904); Hemmung durch Gips: W. WINDISCH u. H. BODEN, Wochenschr. Brauerei, No. 49. — Zur Kritik der Arbeiten über Diastaschemmung: J. S. FORD, Zeitschr. Spiritusind., Bd. XXVIII, No. 1 (1905).
- p. 350. Über Dextrin: J. MOREAU, ref. von Windisch, Wochenschr. Brauerei, Bd. XXII, No. 3—5 (1905). Die Trennung geschah mittels fraktionierter Barytfällung. Das Reduktionsvermögen der Dextrinpräparate wird auf Zuckerbeimengung zurückgeführt.

- p. 351. Zu Anm. 4: Vgl. hingegen GRÜTERS, Zeitschr. angew. Chem., 1904, p. 1169; H. OST, *ibid.*, p. 1663; E. JALOWETZ, *ibid.*, Bd. XVIII, p. 171 (1905).
- p. 352. J. MOREAU, Wochenschr. Branerei, Bd. XXII, p. 37 (1905) nimmt an, daß schon zu Beginn der Hydrolyse alle Abbauprodukte der Stärke bis zur Maltose gleichzeitig gebildet werden. — Zu Anm. 6: Vgl. jedoch die Angaben von B. F. DAVIS u. A. R. LING, Proc. chem. Soc. London, 11. Dez. 1903, über Glukose-
absplattung aus Stärke durch Diastase, welche 15—30 Minuten auf 68—70° erhitzt worden war.
- p. 357. Zuckerresorption und Wachstum von Embryonen von *Rhaphanus* nach Entnahme aus dem unreifen Samen: E. HANNIG, Bot. Ztg., 1904, Abt. I, p. 51.
- p. 359. Zu Anm. 6: A. FERNBACH u. J. WOLFF, Compt. rend., Tome CXXXIX, p. 1217 (1904), Bd. CXL, p. 95 (1905); E. ROUX, *ibid.*, p. 943.
- p. 361. Rohrzuckervorkommen in Wurzeln: M. HARLAY, Journ. Pharm. Chim. (6), Tome XXI, p. 49 (1905).
- p. 363. Zu Anm. 10: Inulin in den Zwiebeln von *Scilla festalis* Salisb. neben Stärke: P. Q. KEEGAN, Naturalist, Vol. XXVIII, p. 229 (1903).
- p. 364. Zeile 8 von unten: Streiche den Satz: „da das Vorkommen . . . bestimmt werden konnte“.
- p. 365. Zeile 1 ist „unbegrenzt“ zu streichen. Nach den Erfahrungen von TANRET u. H. FISCHER dürfte das in den lebenden Zellen enthaltene gelöste Inulin von den Inulinsphäriten verschieden sein, da letztere viel schwieriger kolloidale wässrige Lösungen liefern, als die in jedem Verhältnis mit Wasser mischbare Inulinlösung des Zellinhaltes. Auch lösen sich frisch gefällte Inulinsphärite viel leichter in Wasser als die Sphärite aus Zellen, welche längere Zeit der Alkoholwirkung ausgesetzt waren. Worauf diese Differenzen beruhen, bleibt noch aufzuklären.
- p. 368. MAR. MOLLIARD, Compt. rend., Tome CXXXIX, p. 885 (1904), gelang es, die sonst stärkefreien Radischenwurzeln durch Kultur in Nährlösung zur reichlichen Speicherung von Amylum zu veranlassen. In diesem Falle scheint aber die Kausalität des Effekts noch schwer bestimmbar, wie überhaupt die Frage, ob man sonst stärkefreie Speicherorgane zur Amylumspeicherung zwingen kann, noch eingehender Prüfung bedarf.
- p. 369. Curcuma: Wassergehalt 8,07—9,08 Proz., Stärke 29,56—40,05 Proz.; A. E. LEACH, Chem. Centr., 1904, Bd. II, p. 1621.
- p. 374. Zu Anm. 5: Die von Justs Jahresbericht angeführte Arbeit hat nach freundlicher Mitteilung von Herrn Prof. A. MEYER diesen nicht zum Verfasser, wie das erwähnte Repertorium fälschlich angibt. Wer der richtige Autor ist, gelang mir nicht zu ermitteln.
- p. 377. Zeile 5 von unten: Vgl. hierzu die zu p. 141 gegebenen Nachträge und Berichtigungen.
- p. 378. Ahornzucker: L. LINDET, Chem. Centr., 1905, Bd. I, p. 827.
- p. 379. Reservecellulosen dürften in Holzgewächsen eine viel größere Rolle spielen, als derzeit angenommen wird; H. C. SCHELLENBERG, Ber. bot. Ges., Bd. XXIII, p. 36 (1905), hat gezeigt, daß sowohl die Zellwände der primären Rinde, als auch die Membranen der Leptoparenchymzellen bei vielen Holzgewächsen im Winter stark verdickt sind und im Frühling deutliche Auflösungserscheinungen erkennen lassen. Über die chemische Natur der in Frage kommenden Stoffe ist noch nichts bekannt. Weniger bestimmt ist die Bedeutung der als Hemicellulosen anzusprechenden Membranbestandteile in den unverholzten Innenlamellen der Librifasern (vgl. p. 564), die nach SCHELLENBERG jedoch ebenfalls Lösungserscheinungen zeigen können. Vgl. auch LECLERC DU SABLON, Rev. gén. de Bot., Sept. 1904; M. C. POTTER, Ann. of Bot., Vol. XVIII, p. 121 (1904).
- p. 381. Zu Anm. 6: Periodizität der Laubknospen: G. BERTHOLD, Untersuchungen z. pflanzl. Organisat., II. Teil, 1. Hälfte, p. 208 ff. (1904).
- p. 386. Einfluß von Giften, Salzen etc. auf die Stärkebildung aus Zucker in Laubblättern: REINHARD u. TUSCHKOFF, Beihft bot. Centr., Bd. XVIII (1), p. 133 (1904); Äther: PURIEWITSCH (1898), zit. in der vorigen Arbeit.
- p. 391. Invertase in Laubblättern: J. H. KASTLE u. MARY E. CLARK, Americ. Chem. Journ., Vol. XXX, p. 422 (1903).
- p. 394. Anm. 4: Nach E. HEINRICHER, Ber. bot. Ges., Bd. XXII, p. 411 (1904), sind die cinchimeschen *Melampyrum*-arten wohl als Parasiten anzusehen.
- p. 396. J. LAURENT, Compt. rend. soc. biol., 1905, No. 3.
- p. 400. Zeile 30: Nach „denken“ schalte ein: „worauf zuerst ERREIRA, Ber. Bot. Ges., 1887, p. LXXVII, Anm., aufmerksam gemacht hat“. — Glykogen bei *Chlorella variegata*: BELJERINCK, Rec. Trav. Bot. Néerland., No. 1 (1904). — Zu Anm. 3: A. FISCHER, Bot. Ztg., 1905, Abt. I, p. 65. *Anabaena* führt nach FISCHER,

l. c., p. 72, ein spezielles Kohlenhydrat (Anabaenin), welches durch ein Enzym dieser Algen (Anabaenase) gelöst wird. Die Cyanophycinkörner hält auch FISCHER für eiweißartige Inhaltsstoffe.

p. 401. Zeile 6 von unten: „Mit der von A. MEYER, Chlorophyllkorn, p. 29 (1883), zuerst empfohlenen, sodann von SCHIMPER angewendeten . . .“. — Florideenstärke: O. BÜTSCHLI, Verhandl. Naturhist. med. Ver. Heidelberg, Bd. VII, p. 519 (1904).

p. 403. Kultur von Algen auf Zucker- und Glycerinlösungen: R. CHODAT, Bull. de l'Herb. Boissier, II. sér. (1903), No. 7, p. 648.

p. 411. J. WIESNER, Jan Ingen-Housz. Wien 1905.

p. 413. Zeile 15: Lies: „INGENHOUSZ, sowie SENEBIER kannten zwar schon die Zerlegbarkeit des Wassers in O und H, kamen aber . . .“.

p. 416. Schwankungen des CO_2 -Gehaltes der Luft: H. T. BROWN u. F. ESCOMBE, Proc. Roy. Soc. Ser. B, Vol. LXXXVI, p. 118 (1905).

p. 420. CO_2 im Meerwasser: A. KROGH, Compt. rend., Tome CXXXIX, p. 896 (1904).

p. 431. Zeile 21: E. DEMOUSSY, Compt. rend., Tome CXXXVIII, p. 291; Tome CXXXIX, p. 883 (1904).

p. 432. Zu Ann. 2: J. FRIEDEL, ibid., Tome CXL, p. 169 (1905).

p. 435. Zu Ann. 1: AD. CIESLAR, Mitteil. forstl. Versuchswes. Österreichs, 1904, Heft 30 (Rolle des Lichtes im Walde). Einfluß des Lichtes auf die Laubentwicklung von Holzgewächsen: J. WIESNER, Sitz.-Ber. Wien. Akad., Bd. CXIII, Abt. I, Okt. 1904, p. 469.

p. 443. W. KEGEL, Dissert. Göttingen, 1905, gibt an, daß an Elodeasprossen durch Lösungen von 0,7—0,4 Proz. Chloroformgehalt eine Beschleunigung der Sauerstoffproduktion erzielbar sei. Bei Äther tritt die stimulierende Wirkung bei 4—7 Proz. ein.

p. 444. Befördernder Einfluß elektrischer Ströme auf die Chlorophylltätigkeit: G. POLLACCI, Bull. Soc. Bot. ital., 12. März 1905.

p. 446. Zu Ann. 5: Über Verwechslung von Degenerationserscheinungen an Chloroplasten mit Teilungsbildern vgl. E. KÜSTER, Verworn's Zeitschr. allg. Physiol., Bd. IV, p. 240 (1904).

p. 448. „Infektiöse Panachierung“: ERW. BAUR, Ber. Bot. Ges., Bd. XXII, p. 453 (1904). Zu Ann. 4: E. PANTANELLI, Zeitschr. Pfl.-Krankheit., Bd. XV, Heft 1 (1905); Malpighia XIX (1905).

p. 451. Zeile 21: Lies nach „hat“: „zuerst A. MEYER, Bot. Ztg., 1882, p. 530, sodann TSCHIRCH . . .“.

p. 453. Fluoreszenz und dissoziierende Kraft des Lösungsmittels: H. KAUFFMANN u. A. BEISSWENGER, Zeitschr. physikal. Chemie, Bd. I, p. 350 (1904).

p. 454. Zeile 26: Nach TSCHIRCH, Untersuch. üb. d. Chlorophyll (1884); Flora 1905, p. 383, gehört Band IV des Spektrums frischer alkoholischer Blätterauszüge dem Chlorophyll selbst an und ist nicht durch Verunreinigungen bedingt. Mithilfe des Quarzspektrographen konnte TSCHIRCH, Ber. bot. Ges., Bd. XIV, p. 76 (1896), ein fünftes dem Chlorophyll zugehörendes Band nachweisen, welches in seiner Lage dem SORETSchen Blutband entspricht: $\lambda = 425\text{—}398\text{ }\mu\mu$. Bei der Untersuchung mit Glasprismen erscheint dieses Band als Endabsorption, während es mit Hilfe des Quarzspektrographen noch in äußerster Verdünnung von Chlorophylllösungen sich nachweisen läßt. — Zu Zeile 29: Die angeführten Daten sind MARCHLEWSKIS Angaben entnommen. Nach TSCHIRCH, l. c., ist die Lage der Chlorophyllbänder folgende:

I	$\lambda = 670\text{—}640\text{ }\mu\mu$
II	$\lambda = 620\text{—}600\text{ }\mu\mu$
III	$\lambda = 583\text{—}560\text{ }\mu\mu$
IV	$\lambda = 535\text{—}527\text{ }\mu\mu$
V	$\lambda = 425\text{—}398\text{ }\mu\mu$

p. 455. Zu Ann. 7: W. N. HARTLEY, Proc. chem. soc., Vol. XX, p. 222 (1904).

p. 456. Zur Frage nach der optischen Aktivität des Chlorophyllfarbstoffes: L. MARCHLEWSKI, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XLIV, p. 422 (1905).

p. 462. Hämatorporphyrinspektrum: A. SCHULZ, Arch. Anat. Phys., Physiol. Abt., Suppl. II, p. 271 (1904). Hämopyrrol: L. TSCHUGAEFF u. N. SCHLOESINGER, Chem. Centr., 1905, Bd. I, p. 535; J. BURACZEWSKI u. L. MARCHLEWSKI, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XLIII, p. 410 u. 415 (1904). Hämopyrrol, die Porphyrine und Chlorophyll geben nach O. NEUBAUER, Sitz.-Ber. München. morphol.-physiol. Ges., Bd. XIX, p. 32 (1905), die allen Pyrrolabkömmlingen eigene Farbenreaktion von EHRLICH mit Dimethylaminobenzaldehyd.

p. 464. Zu Anm. 1: Vgl. auch A. B. GRIFFITHS, Chem. News, Vol. XCI, p. 76 (1905).

p. 465. Anm. 4: Hierher ferner das Phylloerythrin von MARCHLEWSKI, Bull. internat. Acad. Cracov., 1903, p. 638. Über die Identität desselben mit Bilipurpurin und Cholehämatin: MARCHLEWSKI, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XLIII, p. 207 u. 464 (1904).

p. 466. Zur Etiolinfrage: H. GREILACH, Sitz.-Ber. Wien. Akad., Bd. CXIII, Abt. I, März 1904, p. 121.

p. 470. Zeile 10 von unten: Neuerdings gibt TSCHIRCH, Flora 1905, p. 383, für die Lage der im Spektrum alkoholischer Blätteranszüge durch das Xanthokarotin bedingten Absorptionstreifen folgende Daten:

Band 1: $\lambda = 487-470 \mu\mu$ am dunkelsten

„ 2: $\lambda = 457-439$ „

„ 3: $\lambda = 429-417$ „ beträchtlich matter

(untersucht mit dem Quarzspektrographen).

Ferner hat TSCHIRCH, Ber. bot. Ges., Bd. XXII, p. 414 (1904), nachgewiesen, daß das Xanthokarotin durch Behandlung mit verschiedenen Reagentien, ja schon durch längeres Stehen an der Luft in Xanthophyll übergeführt werden kann. Ob das Xanthokarotin der Chloroplasten mit dem Daucuskarotin direkt identisch ist, kann nach TSCHIRCH nicht als sicher gelten.

p. 474. Über den dem Wein- und Heidelbeerfarbstoff ähnlichen Farbstoff der Blutorangen vgl. PUM u. K. MICKO, Zeitschr. Unt. Nahr.- u. Genußm., Bd. III, p. 729 (1900).

p. 475. Zu Anm. 6: Farbstoffe der Rosa gallica: W. A. H. NAYLOR u. E. J. CHAPPEL, Pharm. Journ. [4], Vol. XIX, p. 231 (1904). — Zu Anm. 9: Rote und rotbraun tingierte Farbstoffkörnchen in den Zellen der braungefärbten Blütenteile von Oncidium sphacelatum: A. SCHLOCKOW, Zeitschr. wiss. Mikr., Bd. XXI, p. 386 (1904).

p. 476. Über die größere Winterhärte rotblättriger Varietäten: G. TISCHLER, Beiheft. Bot. Centr., Bd. XVIII (1), p. 452 (1905). Sollte hierbei höherer Zuckergehalt irgendwie im Spiele sein?

p. 477. Viele interessante Angaben über Algenchromatophoren bei E. KÜSTER, Verworn's Zeitschr. allg. Physiol., Bd. IV, p. 221 (1904).

p. 479. Zu Anm. 8: N. GAIDUKOV, Centr. Bakt. (II), Bd. XIV, p. 206 (1905).

p. 488. Zu Anm. 2: Turbellarien: F. W. GAMBLE u. F. KEEBLE, Proc. Roy. Soc. London, Vol. LXXII, p. 93 (1903). In der grünen Seide von Bombyx Yamamaya kein Chlorophyll: J. VILLARD, Compt. rend., 11. juillet 1904.

p. 489. Chlorella variegata: BELJERINCK, Rec. trav. bot. Néerl., No. 1 (1904). Zu Anm. 5: M. ADJAROF, Rech. expér. sur la Physiol. de quelqu. Alg. vertes Genève Inst. Bot., 6. sér., VII. fasc., 1905.

p. 492.* Zu Anm. 5: CH. BERNARD, Compt. rend., Tome CXL, p. 509 (1905). — Zu Anm. 6: L. MACCHIATI, Boll. Soc. dei Natur. Napoli, Vol. XVI, p. 165 (1903); Boll. Soc. Bot. Ital., 1902, p. 129; 1903, p. 196.

p. 494. Zu Anm. 9: C. TIMIRIAZEFF, Proc. Roy. Soc. London, 1903, p. 421.

p. 495. Zeile 13 von unten: Nach TIMIRIAZEFF, l. c., 1903, beträgt die Größe der vom Chlorophyll absorbierten Energie gegen 27 Proz. der Sonnenlichtenergie, und der maximale Ausnutzungskoeffizient ist 3,3 Proz., unter Hinzurechnung der „Chlorovaporisation“ 8 Proz.

p. 499. Saccharophylle Pflanzen besitzen nach den Untersuchungen von A. MÜLLER, Jahrb. wiss. Bot., Bd. XL, p. 443 (1904), tatsächlich auch eine geringere Assimilationsgröße als anylophyll Gewächse. Hingegen scheint zwischen der Leistung von Sonnen- und Schattenblättern keine merkliche Differenz zu bestehen.

p. 501. Zeile 1 von unten: Glykol soll nach BOKORNY von Algen zur Zuckersynthese benutzbar sein. Bei der durch JACKSON beobachteten Stärkebildung in Algen auf Kosten von Glykolaldehyd könnte die leicht eintretende Polymerisierung dieses Stoffes zu Hexosen (Akrose) in Betracht kommen. — Vorstellungen über die Entstehung von optisch-aktiven Substanzen im Wege der Photosynthese bei A. BYK, Zeitschr. physikal. Chem., Bd. XLIX, p. 641, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVII, p. 4696 (1904).

p. 502. Zeile 3 von unten lies: „A. MEYER, sowie TSCHIRCH wiesen nach . . .“

p. 503. Zu Anm. 4: A. BACH, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVII, p. 3985 (1904). — Zu Anm. 8: Krit. Prüfung der Unters. POLLACCIS bei G. PLANCHER u. C. RAVENNA, Atti Accad. Linc. Roma (5), Vol. XIII (2), p. 459 (1904); A. FIORI, Boll. Soc. bot. ital., 1902, p. 154; Kondensationsprodukte von Formaldehyd: H. u.

A. EULER, Arkiv för Kemi, Bd. I, p. 347 (1904); PLANCHER u. RAVENNA, l. c. Heft 10 (1905) fanden in assimilierenden Blättern keinen Formaldehyd; H_2 -Abgabe durch Pflanzen im Sonnenlicht: G. POLLACCI, Atti Ist. Bot. Pavia, II. ser., Vol. X (1905); Methodisches, *ibid.*, Vol. IX (1904).

p. 505. Zu Anm. 7: W. LÖB, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVII, p. 3593 (1904); außer direkter CO_2 -Reduktion kommt vielleicht auch Reduktion von Karbonsäuren in Betracht, da solche aus CO_2 und Aminosäuren entstehen: SIEGFRIED, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XLIV, p. 85 (1905).

p. 513. Zeile 2 von unten schalte ein nach „nahe“: „ERRERA, L'Epiphasme des Ascomycètes, Bruxelles 1882, p. 19, hat darauf hingewiesen, daß Lichenin und Isolichenin in den sich mit Jod blaufärbenden Asei vorkommen könnten.

p. 518. Nach F. RÖHMANN, Festschr. f. Salkowski (1904), ist in *Ulva lactuca* ein linksdrehendes Rhamnosan zugegen.

p. 519. Zu Anm. 4: E. VOTOČEK, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVII, p. 3859 (1904).

p. 522. Zellmembranen der Farne: G. RUMPF, Rhizodermis, Hypodermis und Endodermis der Farnwurzel. Marburg 1904. Bibl. bot. No. 62.

p. 528. Zu Anm. 2: CROSS u. BEVAN, *ibid.*, p. 441.

p. 530. Nährgewebe des Samens von *Hodgsonia Kadami* Miq.: 3,5 Proz. Wassergehalt, 3,7 Proz. Cellulose: SACK, Pharm. Weekbl., 1903, p. 313.

p. 535. Curcumarhizom: 8,07--9,08 Proz. Wassergehalt, 4,45--5,84 Proz. Rohfaser: A. E. LEACH, Chem. Centr., 1904, Bd. II, p. 1621.

p. 539. Zu Anm. 16: E. PINOFF, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVIII, p. 766 (1905); Methodisches zum Pentosennachweis: C. NEUBERG, Ergebn. Physiol., III. Jahrg., Bd. I, p. 381 u. 393 (1904).

p. 540. Wertvolle Dienste leistet nach E. VOTOČEK u. R. VONDRAČEK, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVII, p. 3854 (1904), zum Nachweise von Arabinose neben Glukose, Mannose oder Galaktose die Darstellung der Methylphenylhydrazinverbindungen, welche sich aus ihrem Gemenge leicht isolieren lassen. Diphenylhydrazon von Arabinose und Xylose: B. TOLLENS u. A. D. MAURENBRECHER, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVIII, p. 500 (1905).

p. 542. Bestimmung der Methylpentosane neben den Pentosanen: W. B. ELLETT u. B. TOLLENS, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVIII, p. 492 (1905), Journ. f. Landwirtschaft., Bd. LIII, p. 13 (1905).

p. 543. Zuckerrohrfaser: 20 Proz. Xylan, 4 Proz. Araban. C. A. BROWNE, jun., Journ. Americ. chem. soc., Vol. XXVI, p. 1221 (1904).

p. 555. Zu Anm. 12: Nach P. LEMELAND, Journ. pharm. chim., Tome XX, p. 253 (1904), liefert auch das Gummi von *Cochlospermum Gossypium* DC. bei der Hydrolyse neben Galaktose eine Pentose, welche mit Arabinose nicht identifiziert werden konnte. Ebenso das Gummi von *Feronia elephantum* Corr.: *ibid.*, Tome XXI, p. 289 (1905); Opuntia gummi lieferte Arabinose und Galaktose: V. HARLAY, *ibid.*, 1902, p. 193; Gummi von *Stereospermum euphoroides* (Bignon.): H. JUMELLE, Compt. rend., Tome CXL, p. 170 (1905).

p. 557. Zu Anm. 6: R. GREIG SMITH, Journ. soc. chem. industr., Vol. XXIII, p. 972 (1904).

p. 561. Chemie des Holzes: E. Schulze, Landwirtschaft. Jahrbuch d. Schweiz 1904 (Sep.).

p. 564. Zu Anm. 9: Mannan im Coniferenholz: F. H. STORER, Bull. Bussey Instit., Vol. III, p. 47 (1903); die unverholzten Innenlamellen dürften nicht aus Cellulose bestehen, sondern dürften, worauf LECLERC DU SABlon, Rev. gén. Bot. 1904, und H. C. SCHELLENBERG, Ber. Bot. Ges., Bd. XXIII, p. 36 (1905), hingewiesen haben, reichlich Hemicellulosen enthalten, welche zu Beginn der Vegetationsperiode wieder aufgelöst werden können.

p. 568. Nach Beobachtungen von E. O. v. LIPPMANN, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVII, p. 4521 (1904), scheint Vanillin bei der Zersetzung von Holz unter gewissen Verhältnissen zu entstehen.

p. 569. V. GRAFE, Sitz-Ber. Wien. Akad., Bd. CXIII, Abt. I, Mai 1904, ist der Meinung, daß die Phloroglucinreaktion des Holzes durch die Gegenwart eines Gemisches von Vanillin, Brenzkatechin und Methylfurfurol (in esterartiger Bindung mit Kohlenhydraten) hervorgerufen werde und hält das von mir dargestellte „Hadromal“ für ein Gemenge der drei genannten Stoffe. GRAFE hat jedoch seine „Hadromalpräparate“ nicht durch die Zinnchlorürmethode dargestellt, sondern durch Behandlung des Holzes mit 10 Proz. HCl oder mit Wasser bei 180°. Meine Nachuntersuchungen haben ergeben, daß GRAFEs Methoden zu anderen Präparaten führen, die aber tatsächlich etwas Vanillin und viel Brenzkatechin enthalten, und daß man die nach den verschiedenen Methoden gewonnenen

Präparate nicht als identisch ansehen kann. Auch lassen sich aus reinem Vanillin, Brenzkatechin und Methylfurfurol keine Gemische herstellen, welche die Reaktionen der Holzsubstanz geben. Einstweilen ist also die Existenz eines besonderen aldehydartigen aromatischen Stoffes, welcher als Spaltungsprodukte Brenzkatechin und Vanillin liefert, im Holze am wahrscheinlichsten. Methylfurfurol entstammt wohl der geringen Menge Methylpentosan im Holze.

p. 570. Methoxylbestimmung bei verschiedenen Holzarten: A. S. WHEELER, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVIII, p. 2168 (1905).

p. 572. Über Korkstoffe auch: K. KROEMER, Wurzelhaut, Hypodermis etc., Marburg 1903, Biblioth. botan., Heft 59.

p. 579. L. GÉNEAU DE LAMARLIÈRE, Bull. soc. botan. France, 1903, p. 268, fand, daß die Cuticula in vielen Fällen eine violette Färbung mit dem SCHIFFSchen Reagens gibt und schließt hieraus auf die Gegenwart eines aldehydartigen Stoffes.

p. 580. Reaktionen der die „Aufzellen“ und die Wurzelhaare überkleidenden schleimigen Membranschichten sind zusammengestellt bei KROEMER, l. c., p. 15; G. RUMPF, Rhizodermis, Hypodermis der Farnwurzel, Marburg 1904 (Bibl. bot., Heft 62), p. 8 ff.

p. 581. Zu Absatz 4: Nach P. GROOM, On Bud-Protection in Dicotyledons, Transact. Linn. Soc. London, II. Ser., Bot., Vol. III, Part 8, May 1893, entsteht der Schleim einer Reihe von Colleteren im Zellprotoplasma und ist nicht den Membranschleimen zuzurechnen. Die zitierte Angabe von GARDINER und ITO steht somit nicht isoliert da.

Zu Band II.

p. 8. Zu Anm. 8: Man gelangt jedoch von den Schwermetallfällungen nie wieder zu dem unveränderten Ausgangs-Eiweißstoff zurück, weswegen auch W. PAULI, Hofmeist. Beitr., Bd. VI, p. 234 (1905), die Eiweiß-Schwermetallfällungen als irreversibel bezeichnet. GALEOTTI stellt den Umstand in den Vordergrund, daß jene Niederschläge sowohl im überschüssigen Fällungsmittel, als auch im überschüssigen Eiweiß löslich sind. — Gleichgewicht im System: Eialbumin + Ammonsulfat + Wasser: G. GALEOTTI, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XLIV, p. 461 (1905).

p. 9. Schwermetallfällungen von Eiweiß: W. PAULI, l. c., p. 233.

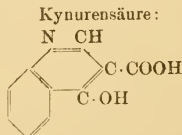
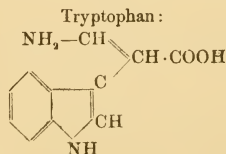
p. 10. Spezif. Drehung der Kaseinsalze: J. H. LONG, Chem. Centr., 1905, Bd. I, p. 1568.

p. 14. Zu Anm. 4: L. SÖRENSEN u. C. PEDERSEN, Compt. rend., Lab. Carlsberg, Vol. VI, 3. fasc., p. 126 (1905).

p. 18. Synthesen von α -Aminosäuren: E. ERLÉNMEYER JUN., Lieb. Ann., Bd. CCCXXXVII, p. 205 (1904); S. P. SÖRENSEN, Compt. rend., Lab. Carlsberg, Vol. VI (1905); Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XLIV, p. 448 (1905). — Bildung von Karbaminosäuren aus freien Aminosäuren bei CO_2 -Einwirkung: M. SIEGFRIED, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XLIV, p. 85 (1905). — Elektrolyse von Aminoessigsäure: O. KÜHLING, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVIII, p. 1638 (1905). — Wahrscheinlich nehmen nicht allein α -Aminosäuren an dem Aufbau der Eiweißstoffe teil. Dafür sprechen Erfahrungen von LEVENE, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XLI, p. 100 (1904), diejenigen von A. ELLINGER über die Struktur des Tryptophans, sowie die von C. NEUBERG und P. MAYER über die Konstitution des Steineystins: Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XLIV, p. 485 (1905).

p. 19. β -Alanin: F. H. HOLM, Arch. Pharm., Bd. CCXLIII, p. 590 (1904).

p. 23. Die frühere Ansicht über die Konstitution des Tryptophans muß aufgegeben werden, da die synthetische Säure der betreffenden Konstitution vom Tryptophan verschieden ist. A. ELLINGER, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVII, p. 1801 (1904) hat bewiesen, daß dem Tryptophan wegen seiner Beziehungen zur Kynurensäure die folgende Formel zu geben ist:



p. 24. Auf die Tryptophangruppe wird auch die Farbenreaktion von Eiweiß mit Dimethylaminobenzaldehyd (EHRlich) zurückgeführt: O. NEUBAUER, Centr.

Physiol., Bd. XIX, p. 145 (1905); E. RHODE, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XLIV, p. 161 (1905).

p. 26. E. ABDERHALDEN, Mediz. Klinik, Bd. I, No. 1 (1905). Oxyaminobornsteinsäure: C. NEUBERG u. M. SILBERMANN, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XLIV, p. 147 (1905).

p. 27. Lysin, N-Bestimmung: SÖRENSEN u. ANDERSEN, *ibid.*, p. 429.

p. 30. Leim liefert reichlich Diaminoglutarsäure: ZD. H. SKRAUP, Monatshefte Chem., Bd. XXVI, p. 243 (1905).

p. 32. Über das vom β -Alanin ableitbare Isocystein: S. GABRIEL, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVIII, p. 630 (1905). Die Existenz zweier Cystine: C. NEUBERG u. P. MAYER, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XLIV, p. 472 (1905).

p. 34. Zu Anm. 1: L. LANGSTEIN, Ergebn. Physiol., III. Jahrg., Bd. I, p. 453 (1904); Hofmeist. Beitr., Bd. VI, p. 349 (1905).

p. 35. Zu Anm. 5: O. v. FÜRTH, Hofmeist. Beitr., Bd. VI, p. 296 (1905), fand, daß man bei der Oxydation von Kasein mit KMnO_4 mindestens 3 hochmolekulare „Peroxyprotsäuren“ erhält, deren Äthylester näher charakterisiert wurden. Mit Barytwasser gekocht verlieren diese Säuren ihre Oxalsäuregruppen und basischen Komplexe und liefern „Desaminoprotsäuren“ unter N-Verlust. Letztere sind durch KMnO_4 leicht in amorphe Biuretörper, die „Kyroprotsäuren“ oxydierbar. — Zu Anm. 7: FR. KUTSCHER u. M. SCHENCK, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVIII, p. 455 (1905); Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XLIV, p. 309 (1905); J. SEEMANN, *ibid.*, p. 228 (1905). Es handelt sich nicht um Oxaluramid, sondern um Oxamid, welches LOEW, Journ. prakt. Chem., Bd. XXXI, p. 129, bereits als Permanganateinwirkungsprodukt aus Eiweiß erhalten hatte.

p. 36. Zu Anm. 2: A. PLIMMER, Journ. of Physiol., Vol. XXXII, p. 51 (1905) fand, daß Glykokoll und Asparaginsäure am meisten Blausäure liefern.

p. 37. Zu Anm. 3: Das Gorgoninspaltungsprodukt Jodgorgosäure ist Dijod-tyrosin: H. L. WHEELER u. G. S. JAMIESON, Amer. chem. Journ., Vol. XXXIII, p. 365 (1905).

p. 40. Zu Anm. 7: E. ZUNZ, Ann. Soc. Roy. Sc. méd. Bruxell., Tome XIII, p. 42 (1904).

p. 44. Zu Anm. 3: SKRAUP, Monatshefte Chem., Bd. XXVI, p. 243 (1905), über Leimsäure $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_{10}$.

p. 45. Anm. 1: E. FISCHER u. U. SUZUKI, Sitz.-Ber. Berlin. Akad., 1904, p. 1333; E. FISCHER, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVIII, p. 605 (1905).

p. 48. Zu Anm. 7: Allgemeines Vorkommen von Erepin: H. M. VERNON, Journ. of Physiol., Vol. XXXII, p. 33 (1905). — Zu Anm. 9: S. H. VINES, Ann. of Bot., Vol. XIX, p. 171 (1905).

p. 49. Labwirkung: E. LAQUEUR, Dissert. Breslau, 1905.

p. 50. Bei der Spaltung von r-Leucinäthylester durch Pankreasenzym wird r-Leucin und unveränderter d-Leucinäthylester erhalten: O. WARBURG, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVIII, p. 187 (1905).

p. 51. Aus Magenpreßsaft wurde Pepsin durch P. SCHRUMPF, Hofmeist. Beitr., Bd. VI, p. 396 (1905), dargestellt. Die Präparate zeigten weder Eiweißreaktionen noch Labwirkung.

p. 52. Zu Anm. 5: Schaummethode: H. W. BETTMANN u. J. H. SCHROEDER, Biochem. Centr., Bd. III, Ref. 1625 (1905).

p. 53. Zu Anm. 9: F. DISDIER, Journ. pharm. chim., Tome XXI, p. 5 (1905). Bedeutung der HCl für die Pepsinverdauung: D. LAWROW, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XLIII, p. 447 (1905).

p. 54. Zu Anm. 6: Formaldehyd: T. M. PRICE, Biochem. Centr., Bd. III, Ref. 1386. Anilinfarben: A. J. WINOGRADOW, *ibid.*, Ref. 1997. Schutzwirkung von Eiweißstoffen und Aminosäuren gegen die zerstörende Wirkung von Soda auf Pankreasferment: M. A. VERNON, Journ. of Physiol., Vol. XXXI, p. 346 (1904).

p. 55. Nach P. A. LEVENE u. L. B. STOOKEY, Americ. Journ. of Physiol., Vol. XII, p. 1 (1905), können zwei proteolytische Enzyme in Mischung eine stärkere Wirkung entfalten als der Summe der Einzeleffekte entspricht.

p. 58. E. STRAUSS, Studien üb. d. Albuminoide, Heidelberg 1904. J. RODRÍGUEZ CARRACIDO, Einteilung der Eiweißsubstanzen, Biochem. Centr., Bd. III, Ref. 1193 (1905).

p. 60. Zu Anm. 6: E. LAQUEUR, Dissert. Breslau, 1905.

p. 62. Zu Anm. 2: KOSSEL u. H. D. DARIN, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XLIV, p. 342 u. 347 (1905).

p. 67. Zu Anm. 1: H. STEUDEL, *ibid.*, Bd. XLIII, p. 402 (1905). — Zu Anm. 8: KUTSCHERS Befunde erklären sich damit, daß Harnsäure durch KMnO_4 zerstört wird: R. BURIAN, *ibid.*, p. 494.

- p. 68. Eisenhaltiges Nuklein: HUGOUNENQ u. MOREL, Compt. rend., Tome CXL, p. 1065 (1905).
- p. 87. Zeile 5 schalte ein: Desgleichen die von den genannten Forschern in Pankreas gefundene Adenase, welche Adenin in Hypoxanthin überführt. Vgl. auch M. SCHENCK, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XLIII, p. 406 (1905), W. JONES u. M. C. WINTERNITZ, *ibid.*, Bd. XLIV, p. 1 (1905). Ein anderes Enzym, welches R. BURIAN, *ibid.*, Bd. XLIII, p. 497 (1905) Xanthinoxidase nannte, führt Xanthin in Harnsäure über. Vielleicht gibt es auch eine Oxydase, welche Hypoxanthin in Xanthin überführt. — Zu Anm. 5: E. ABERHALDEN, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XLIV, p. 17 (1905). Hier sind die Gründe, welche gegen einen totalen Zerfall des Nahrungsweißes bei der Resorption sprechen, ausführlich dargelegt.
- p. 94. Zu Anm. 4: Nach CH. YOKOTE, Arch. Hyg., Bd. L, p. 118 (1905), entstehen bei der Eiweißfäulnis keine flüchtigen Phosphorverbindungen. — Das von L. ADAMETZ und F. CHRZASZCZ, Centr. Bakt. (II), Bd. XIV, p. 231 (1905) aus Milchkulturen von *Bacillus nobilis* kristallinisch gewonnene „flüchtige Alkaloid“ Tyrothrixin harrt noch näherer Untersuchung. Die Substanz kommt vielleicht auch in Käse vor.
- p. 95. Zu Anm. 4: R. GAZE, Arch. Pharm., Bd. CXLIII, p. 78 (1905).
- p. 99. F. LÖHNIS, Centr. Bakt. (II), Bd. XIV, p. 87 (1905), hat gezeigt, daß verschiedene Bakterienarten aus Ackerboden Kalkeyanamid unter Bildung von NH_3 und CaCO_3 zerlegen. Ob der Hauptvorgang durch die einfache Spaltung: $\text{CaCN}_2 + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{NH}_3 + \text{CaCO}_3$ dargestellt wird, bleibt noch zu untersuchen.
- p. 104. Resorption von Ammonsalzen, Aminen und Nitrilen durch Schimmelpilze: L. LUTZ, Compt. rend., Tome CXL, p. 665 (1905).
- p. 108. Zu Anm. 4: C. UPIANI u. M. CINGOLANI, Gazz. chim. ital., Vol. XXXIV (2), p. 377 (1905), über Vergärung von Malonsäure, Tartronsäure, Barbitursäure und Alloxan.
- p. 110. Salpeter assimilierende Bakterien: F. LÖHNIS, Centr. Bakt. (II), Bd. XIV, p. 598 (1905).
- p. 111. J. STOKLASA u. E. VÍTEK, *ibid.*, p. 102 ff. haben angegeben, daß eine größere Anzahl von Bakterien, darunter *Bacill. subtilis*, *mesentericus vulgatus*, *mycoides*, *Clostridium gelatinosum*, unter Darreichung von Kohlenhydraten und organischen Säuren als C-Quelle, Nitrat in NH_3 -Stickstoff überführen. Die Anschauung der genannten Autoren über die Bedeutung des Alkohols, der in der anaeroben Atmung gebildet wird, als Reduktionsmittel für das Nitrat, wird durch nichts gestützt.
- p. 115. STOKLASA u. VÍTEK, l. c., p. 112, geben an, daß von den Zuckerarten nur Dextrose den Denitrifikationsprozeß günstig beeinflusst. Pentosen wirken meist schlecht. Am geeignetsten sind die neutralisierten organischen Säuren.
- p. 116. Auch die Hypothese von STOKLASA und VÍTEK, l. c., über den Denitrifikationsprozeß erscheint mir wenig begründet. Diese Autoren nehmen an, daß der in der anaeroben Atmung gebildete $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ oder H_2 die Nitrate zu N_2 reduziert.
- p. 118. Elektrolytische Oxydation von NH_3 zu Nitrit: E. MÜLLER u. F. SPITZER, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVIII, p. 778, 1188 u. 1190 (1905); W. TRAUBE, *ibid.*, p. 828.
- p. 119. Isolierung der Nitritbildner auf Blöcken aus MgCO_3 : R. PEROTTI, Atti R. Accad. Linc. Roma (5), XIV (I), p. 228 (1905).
- p. 120. Zu Anm. 8: E. BOULLANGER u. L. MASSOL, Compt. rend., Tome CXL, p. 687 (1905).
- p. 126. Endotrophe Mykorrhiza: J. GALLAUD, Rev. gén. Bot., Tome XVII (1904).
- p. 130. N-fixierende Bakterien: F. LÖHNIS, Centr. Bakt. (II), Bd. XIV, p. 582 (1905).
- p. 131. Zu Anm. 9: H. SÜCHTING, *ibid.*, p. 342; HORNBERGER, Zeitschr. Forst- u. Jagdwes., Bd. XXVII, Heft 2 (1905).
- p. 132. Förderlicher Einfluß von Phosphaten auf die Entwicklung von Azotobakter: B. HEINZE, Centr. Bakt. (II), Bd. XIV, p. 171 (1905).
- p. 146. Aleuronzellen der Gräser: P. GROOM, Ann. of Bot., Vol. VII, p. 387 (1893).
- p. 147. Zu Anm. 3: Die durch Anthokyan gefärbten Proteinkörner von Mais: K. V. SPIESS, Öster. bot. Zeitschr., 1904, No. 12; die „grünen Aleuronkörner“ bei *Pistacia*, *Acer*, *Evonymus* sind nach SPIESS nicht selbst durch Chlorophyll tingiert, sondern letzteres soll angeblich aus degenerierten Chloroplasten der unmittelbaren Nachbarschaft stammen. Vgl. auch G. LOPIORE, Ber. bot. Ges., Bd. XXII, p. 393 (1904).

- p. 149. Bei der peptischen Hydrolyse von Edestin aus *Gossypium* samen gewannen E. ABDERHALDEN u. O. ROSTOSKI, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XLIV, p. 265 (1905), Glykokoll, Alanin, Aminovaleriansäure, Leucin, α -Prolin (= Pyrrolidinkarbonsäure), Phenylalanin, Asparaginsäure, Glutaminsäure, Serin, Tyrosin und Tryptophan. Die Verdauung von Edestin aus *Helianthus* samen ergab Glykokoll, Alanin, Aminovaleriansäure, α -Prolin, Leucin, Glutaminsäure, Asparaginsäure, Phenylalanin, Tyrosin und Serin: ABDERHALDEN u. B. REINBOLD, *ibid.*, p. 284; nach W. E. BARLOW, Journ. americ. chem. soc., Vol. XXVII, p. 274 (1905) ist das Castanin aus *Castanea vesca* dem Corylin sehr ähnlich.
- p. 151. Zu Anm. 3: Peptische Spaltung des Artolin: H. HAYASHI, Arch. exp. Pathol., Bd. LII, p. 289 (1905): bei der Hydrolyse von Gliadin aus Weizenmehl gewannen E. ABDERHALDEN u. F. SAMUELY, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XLIV, p. 276 (1905): Glykokoll, Alanin, Aminovaleriansäure, α -Prolin, wenig Leucin, sehr viel Glutaminsäure, Asparaginsäure, Phenylalanin, Serin, Tyrosin, Tryptophan, Arginin und Histidin; auch OSBORNE u. HARRIS, Amer. Journ. Physiol., Vol. XIII, p. 35 (1905) meinen, daß nur ein einziges alkohollösliches Proteid (Gliadin) präformiert sei.
- p. 158. Koryledonon von Hodgsonia Kadam Miq.: Wassergehalt 3,5 Proz., Eiweiß 21,5 Proz.; SACK, Pharm. Weekbl., 1903, p. 313.
- p. 167. Vielleicht ist das Papain des Handels als Gemisch mehrerer proteolytischer Enzyme anzufassen: S. H. VINES, Ann. of Botan., Vol. XIX, p. 149 (1905), p. 171, *ibid.*, auch für das Malzenzym.
- p. 176. Zu Anm. 7: K. ANDRIK, Zeitschr. Zuckerind. Böhm., Bd. XXVIII, p. 327 (1904).
- p. 180. G. GOLA, Malpighia, Vol. XVI, p. 368 (1903) beobachtete in Wurzel- und Sproßspitzen positiven Ausfall der LEGALschen Probe mit Nitroprussidnatrium und Na_2CO_3 und bezog dies auf Gegenwart von Cystein.
- p. 188. Eiweißbildung im reifenden Samen von Pisum: W. ZALESKI, Ber. bot. Ges., Bd. XXIII, p. 126 (1905); Acetondauerpräparate aus unreifen Samen und proteolytische Wirkung derselben: *ibid.*, p. 133.
- p. 199. Zu Anm. 4: E. WINTERSTEIN, Zeitschr. Unt. Nahr. Genußm., Bd. IX, p. 411 (1905) fand die früheren Ergebnisse nicht bestätigt.
- p. 210. E. ERLMEYER jun., Lieb. Ann., Bd. CCCXXXVII, p. 205 (1904), hält eine Formierung von α -Aminosäuren aus α -Oxosäuren, z. B. Glyoxylsäure, $+\text{NH}_3$ in der Pflanze für möglich.
- p. 214. GERLACH u. VOGEL, Centr. Bakt. (II), Bd. XIV, p. 124 (1905) haben für Mais neuerlich den Beweis erbracht, daß Ammonsalze ohne Zwischentreten von Nitrifikation gut verarbeitet werden.
- p. 221. Zu Anm. 2: L. LUTZ, Compt. rend., Tome CXL, p. 380 (1905) konstatierte nun gleichfalls Aufnahme von Leucin und Tyrosin durch Phanerogamenwurzeln; für Harnstoff und Harnsäure: A. THOMSON, Sitz-Ber. Naturforsch. Ges. Dorpat 1899, p. 307.
- p. 226. Zu Anm. 2: G. M. MEYER u. W. J. GIES, Biochem. Centr., Bd. III, Ref. 1992 (1905).
- p. 229. Zu Anm. 3: F. G. KOHL, Beihefte Bot. Centr. XVIII (1), p. 3 (1904); auch A. FISCHER, Bot. Ztg., 1905, Abt. I, Heft IV—VI nimmt Eiweißcharakter der Cyanophyceinkörner an.
- p. 231. Über proteolytische Enzyme von Chlorella und Stichococcus auch M. ADJAROF, Rech. exp. sur la Physiol. de quelq. Alg. vertes, Genève 1905.
- p. 234. Mikrochemischer Nachweis von Sinigrin und Myrosin: C. HARTWICH u. A. VUILLEMIN, Apothek.-Ztg., Bd. XX, p. 162 (1905).
- p. 235. Zu Anm. 12: HARTWICH u. VUILLEMIN, l. c.
- p. 239. Zu Anm. 5: Über einen ähnlichen Stoff in den Samen der Acacia Farnesiana, in Wurzeln und Zweigen anderer Akazien: G. GOLA, Malpighia, Vol. XVI, p. 368 (1903).
- p. 245. Samen von Coffea excelsa A. Chev. 1,89 Proz. Koffein: A. CHEVALIER, Compt. rend., Tome CXL, p. 517 (1905).
- p. 251. Zu verfolgen wäre die Frage, inwiefern enzymatische Wirkungen beim Zusammenhange von Adenin, Hypoxanthin und Xanthin im Stoffwechsel in Frage kommen, da eine Entstehung von Hypoxanthin aus Adenin durch ein tierisches desamidierendes Enzym (Adenase) nachgewiesen ist.
- p. 254. Beimengung von Laktase zum Emulsin: A. BRACHIN, Journ. pharm. chim., Tome XX, p. 300 (1904).
- p. 255. Nachweis von Blausäure mit alkalischer Phenolphthalinlösung u. etwas CuSO_4 -Lösung 1:2000: F. WEETUZEN, Pharm. Weekbl., Vol. XLII, p. 271 (1905).
- p. 259. Zu Anm. 2: GRESHOFF, *ibid.*, p. 102; nach F. B. POWER u. F. H. LEES, Proc. chem. soc., Vol. XXI, p. 88 (1905) hat das kristallinische Gynocardin

die Zusammensetzung $C_{13}H_{15}NO_3$ und zerfällt unter Einwirkung der im Samen gleichzeitig anwesenden Gynocardase in Dextrose, Blausäure und die unbeständige Verbindung $C_6H_5O_4$. Wahrscheinlich ist Gynocardin der Glukoseester des Cyanhydrins eines Trioxyaldehyds oder Trioxyketon.

p. 260. Zu Anm. 1: H. PETERS, Chemik.-Ztg., 1905, No. 23, p. 304.

p. 262. Zeile 15 füge ein: GUARESCHI, Einführung in das Studium der Alkaloide (1896).

p. 269. A. KIRCHER, Dissert. Marburg, 1905, gelang es bei Blättern von *Datura Stramonium* nachzuweisen, daß nach Entfernung der Spreite zu beiden Seiten der Hauptrippe, in letzterer und im Blattstiel nach 8 Tagen eine deutliche Abnahme des Alkaloidgehaltes zu konstatieren ist.

p. 271. Einen wichtigen Gesichtspunkt zur Biogenese der Pyridinbasen hat A. PICTET eröffnet, indem er zeigte, daß sich methylierte Pyrrole in Pyridinderivate überführen lassen: Ber. chem. Ges., Bd. XXXVIII, p. 1946 (1905); und indem er darauf aufmerksam machte, daß die Pyrrolgruppen im Eiweiß durch Methylierung Pyridinbasen liefern könnten: Arch. sci. phys. nat. Genève (4), Bd. XIX, p. 329 (1905).

p. 278. Zu Anm. 11: N. W. RUSSELL, Zeitschr. wiss. Mikr., Bd. XXI, p. 528 (1904).

p. 279. Zu Anm. 1: E. SCHMIDT, Arch. Pharm., Bd. CCXLIII, p. 73 (1905).

p. 285. Spartein ist kein Tropanderivat: R. WILLSTÄTTER u. W. MARX, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVIII, p. 1772 (1905).

p. 286. Lupanin scheint dem Spartein sehr nahe zu stehen; A. SOLDANI, Bollet. chim. Farm., Vol. XLIV, p. 85 (1905).

p. 293. Zu Anm. 8: A. PINNER, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVIII, p. 1510 (1905). — Zu Anm. 11: G. FRERICHES, Pharm. Ztg., Bd. XLVIII, p. 783 (1903).

p. 297. Granatbasen: R. WILLSTÄTTER u. H. VERAGUTH, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVIII, p. 1975 (1905).

p. 309. A. KIRCHER, Dissert., Marburg 1905, fand es vorteilhaft, das Rohmaterial mit Alkohol zu erschöpfen, das Extrakt mit HCl anzusäuern, einzunengen und den Rückstand mit Petroläther auszuschütteln; mit $NaHCO_3$ setzt man fast nur Skopolamin in Freiheit, mit K_2CO_3 Hyoscyamin und Atropin; über das Kaliumwismutjodid-Verfahren: H. THOMS, Ber. pharm. Ges., Bd. XV, p. 85 (1905).

p. 310. Nach KIRCHER, l. c., enthalten die reifen Beeren wildwachsender und kultivierter *Atropa Belladonna* Hyoscyamin.

p. 311. *Datura Metel* führt in allen Organen vorwiegend Skopolamin (im Mittel 0,5 Proz.); *Datura quercifolia* enthält etwa gleiche Teile Skopolamin und Hyoscyamin, daneben etwas Atropin. *D. arborea* führt Skopolamin und wenig Hyoscyamin. Die Blätter wilder und kultivierter *D. Stramonium* enthalten besonders Hyoscyamin (KIRCHER, l. c.).

p. 313. Zu Anm. 4: J. WITTMANN, Sitz. Wien. Akad., Bd. CXIV, Abt. IIb, p. 75 (1905). — Zu Anm. 5: Die von MISSAGHI eingeführte Solaninreaktion: Eindampfen einiger Tropfen Solaninlösung mit 1–2 Tropfen vd. $PtCl_4$ bis 65–70° im Uhrglas, worauf eine rote oder violette Färbung eintritt, auch empfohlen von G. ODDO u. A. COLOMBANO, Gazz. chim. ital, Vol. XXXV (1), p. 27 (1905).

p. 316. Zu Anm. 9: R. WRIGHT, Pharm. journ. (4), Vol. XX, p. 548 (1905), fand in der Wurzel von *Lactuca virosa* 0,15 Promille an mydriat. Alkaloid (Hyoscyamin?). J. O. BRAITHWAITE u. H. E. STEVENSON, ibid., 1903, p. 148.

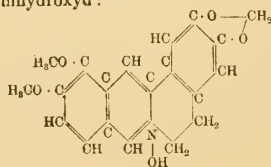
p. 321. In *Anthocleista Vogelii* Strychnin? Vgl. JUNGNER, zit. Ber. bot. Ges., Bd. XXIII, p. 171 (1905). — Gelsemiumalkaloid: D. BRANDIS, Pharm. journ., 1903, p. 868.

p. 326. Qualitat. Reaktionen von Chinin und Cinchonin: C. REICHARD, Pharm. Ztg., Bd. L, p. 314 (1905).

p. 330. STUHLMANN, Beihefte z. Tropenpfl., 1903, No. 1, p. 20, bezweifelt LOTSYS Ergebnisse bezüglich der Bildung der Chinabasen in den Blättern.

p. 332. Alkaloide der Rinde von *Corynanthe macroceras*: J. HERZOG, Ber. pharm. Ges., Bd. XV, p. 4 (1905).

p. 340. Zu Anm. 7: J. GADAMER, Arch. Pharm., Bd. CCXLIII, p. 12 u. 31 (1905). Berberiniumhydroxyd:



- p. 341. Calycanthin entdeckt von G. R. ECCLES, Proc. Amer. Pharm. Assoc., 1888, p. 84 u. 382. Nach H. M. GORDIN, Journ. Amer. Chem. Soc., Vol. XXVII, p. 144 (1905): $C_{11}H_{14}N_2 + \frac{1}{2} H_2O$. Hier Angaben über Farbenreaktionen.
- p. 353. Zu Anm. 3: Geschichtliches über Morphin: H. PETERS, Chemik.-Ztg., 1905, p. 304.
- p. 365. Zu Anm. 1: H. M. LEAKE, Ann. of Bot., Vol. XIX, p. 297 (1905). Mikrochem. Indigonachweis mit $H_2SO_4 + Ammoniumpersulfat$.
- p. 368. Theorie der Atmung: CH. R. BARNES, Bot. Soc. Amer., Vol. XXXIX, No. 2, p. 81 (1905); Naturwiss. Rundschau, 1905, p. 222.
- p. 385. Zu Anm. 1: Samen mit impermeablen Tegumenten: G. GOLA, Accad. Real. delle Sc. di Torino, Ser. II, Tome LV, p. 237 (1905).
- p. 387. CO_2 -Produktion bei Protozoen: J. O. W. BARRATT, Verworn's Zeitschr. allg. Physiol., Bd. V, p. 66 (1905).
- p. 398. Zu Anm. 7: Schwankungen von $\frac{CO_2}{O_2}$ mit der Temperatur: K. PURIEWITSCH, Ann. sc. nat. (8), Tome I, p. 1 (1905).
- p. 401. Über Hemmung der Atmungsenergie keimender Samen unter Einwirkung mechanischen Druckes: M. LEWIN, Ber. Bot. Ges., Bd. XXIII, p. 100 (1905); nach T. KRASNOSSELSKY, *ibid.*, p. 142, ist die Quantität der Atmungsenzyme in verletzten Pflanzen erhöht.
- p. 402. Einfluß von Radiumstrahlen auf die Atmung von Keimlingen: H. MICHEELS u. P. DE HEEN, Bull. Acad. Roy. Belg. 1905, p. 29.
- p. 407. Wärmeproduktion von Hutzpilzen und ihre biologische Bedeutung: R. FALCK, Beitr. Biol. d. Pfl., Bd. IX, Heft 1 (1904).
- p. 410. Zu Anm. 3: H. MOLISCH, Sitz.-Ber. Wien. Akad., Bd. CXIII, Abt. I, p. 513 (1904).
- p. 412. Schwefelkörner in Beggiatoazellen: A. CORSINI, Centr. Bakt. (II), Bd. XIV, p. 272 (1905).
- p. 419. Kalkoxalat bei Flechten (Usnea): F. SCHULTE, Beihefte Bot. Centr., Bd. XVIII (2), p. 20 (1905).
- p. 443. Amylester in Bananenfrucht: F. ROTHENBACH u. L. EBERLEIN, Chem. Centr., 1905, Bd. I, p. 1105.
- p. 470. Nach E. SELIGMANN, Zeitschr. Hyg., Bd. L, p. 97 (1905), soll Zusatz von Formalin die vollkommene Zerstörung der Oxydasen der Milch durch Kochen verhindern.
- p. 473. Katalasewirkung: A. S. LOEWENHART, Amer. Journ. Physiol., Vol. XIII, p. 171 (1905); A. BACH, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVIII, p. 1878 (1905); Hefekatalase: W. ISSAJEW, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XLIV, p. 546 (1905); Antikatalase: F. BATTELLI u. L. STERN, Compt. rend., Tome CXL, p. 1197 (1905).
- p. 474. F. NEUHAUS, Contrib. à l'étude des ferments oxydants. Genève 1905.
- p. 475. Zu Anm. 6: K. ASO, Beihefte Bot. Centr., Bd. XVIII (1), p. 319 (1905), Bull. Coll. Agric. Tokyo, Vol. VI, p. 371 (1905).
- p. 480. Verlauf der Reaktion bei der Oxydation von Hydrochinon durch Enzyme: L. MARCHANDER, Journ. pharm. chim. (6), Tome XXI, p. 299 (1905).
- p. 486. Zu Anm. 7: H. WILL, Zeitschr. ges. Brauwes., Bd. XXVIII, p. 108 (1905).
- p. 487. Anaerobe Bakterien vermögen nach T. TAKAHASHI, Bull. Coll. Agric. Tokyo, Vol. VI, p. 403 (1905), keinen Sauerstoff Nitriten zu entnehmen.
- p. 523. Zu Anm. 7: Brasilin und Hämatoxylin: J. HERZIG u. J. POLLAK, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVIII, p. 2166 (1905).
- p. 533. Über Aloe: A. TSCHIRCH u. R. HOFFBAUER, Schweiz. Wochenschr. Pharm., Bd. XLIII, p. 153 (1905).
- p. 534. Mikrochemie der Rubiaglykoside: R. CHEMINEAU, Rech. microchim. sur quelq. glucosides. Paris 1904.
- p. 550. Lokalisation des Salicin: D. BROWN'S Pharm. Journ., 1903, p. 558.
- p. 573. Zu Anm. 7: Katechin: A. G. PERKIN, Proc. chem. soc. London, Vol. XXI, p. 89 (1905).
- p. 595. Zu Anm. 3: Entgiftung von Saponin durch Cholesterin: W. HAUSMANN, Hofmeist. Beitr., Bd. VI, p. 567 (1905).
- p. 602. In der Wurzel von Rheum rhaponticum fand E. GILSON, Bull. Ac. Roy. Belg., 1903, p. 156, das Glykosid Ponticin, kristallisierbar; hydrolysiert ergibt es Dextrose und Pontigenin. Im chinesischen Rhabarber fand GILSON, Nouv. Reméd., 1903, No. 3, das in Glykose und Gallussäure spaltbare Glukogallin $C_{18}H_{26}O_{10}$, sowie das Tetrarin $C_{20}H_{32}O_{12}$, welches in Gallussäure, Zimtsäure, das aldehydische Rheosmin und Dextrose gespalten werden kann.

- p. 605. Anm. 4: Glykosid von *Linum catharticum*: J. ST. HILLS, Pharm. Journ. (4), Vol. XX, p. 436 (1905).
- p. 622. Anm. 14: Cicutoxin: TAKAYAMA, Just Jahresber., 1903, Bd. II, p. 767.
- p. 625. Anm. 6: WEDEKIND u. A. KOCH, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVIII, p. 1845 (1905).
- p. 630. Anm. 4: A. HELLER, Flora 1904, p. 30.
- p. 631. Harzfluß: TSCHIRCH, Arch. Pharm., Bd. CCXLIII, p. 81 (1905).
- p. 643. Die Wurzel von *Geum urbanum* enthält nach E. BOURQUELOT u. HÉRISSEY, Rép. Pharm., 1903, No. 11, Compt. rend., Tome CXL, p. 870 (1905), ein Eugenolglykosid, das Gein, aus welchem ein in der Wurzel vorkommendes Enzym Eugenol abspaltet.
- p. 665. Überführung von Carvon in Phellandren: C. HARRIES u. M. JOHNSON, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVIII, p. 1832 (1905).
- p. 686. Caryophyllin, $C_{10}H_{60}(OH)_4$, aus Gewürznelken, gibt die Cholestolprobe. H. MEYER u. O. HÖNIGSCHMIDT, Monatsh. Chem., Bd. XXVI, p. 379 (1905).
- p. 708. Guttapercha: A. TSCHIRCH u. O. MÜLLER, Arch. Pharm., Bd. CCXLIII, p. 114 (1905).
- p. 709. Im Milchsafte von *Euphorbia elastica* 32 Proz. Kautschuk: H. JUMELLE, Compt. rend., Tome CXL, p. 1047 (1905).
- p. 736. Kotyledonen von *Hodgsonia Kadam* Miq.: Wassergehalt 3,5 Proz., Asche 2,6 Proz.; SACK, Pharm. Weekbl., 1903, p. 313. — Im Petrolätherextrakt von Gerstenkörnern fanden SCHLAGDENHAUFFEN u. REEB, Compt. rend., 5. Dez. 1904, Tome CXXXIX, p. 980, PO_4 , Na, Ca, Fe, Mn, aber kein Mg. Bei *Avena Secale*, *Triticum* wurde K statt Na nachgewiesen.
- p. 808. Zu Anm. 2: P. GROOM, Ann. of Bot., Vol. XI, p. 385 (1897). — Die Fassung von Absatz 3 ist unrichtig. Die Schuppenblätter von *Lathraea* führen wasserausscheidende Drüsen (Hydathoden).
- p. 911. Kleine Blattintumescenzen bei Blumenkohl nach Behandlung mit Bordeauxbrühe: H. v. SCHRENK, 16. Ann. Rep. Missouri Botan. Gard. 1905.

Sachregister.

- Ä**bieninsäure II 694.
 Abietinsäure I 166; II 693, 927.
 Abietinolsäure II 694.
 Abietolsäure II 694.
 Abietoresen II 690.
 Abrin I 90.
 Abrotanin II 315.
 Absinthiin II 614.
 Absinthol II 677.
 Abyssinin II 608.
 Acacetin II 526.
 Acetal I 253.
 Acetaldehyd I 253; II 460, 923.
 Acetanilid II 925.
 Acetase II 479.
 Acetegenol II 643.
 Acetol II 461.
 Aceton II 36, 258, 923.
 Acetondauerhefe I 257.
 Acetyldichitosamin I 512.
 Acetylglukosen I 215.
 Acetylmethylcarbinol I 273.
 Acetylparakresol II 641.
 Acetylzahl der Fette I 113.
 Achilleasäure II 439.
 Achillein II 315, 615.
 Achroocellulose I 508.
 Achroodextrin I 321, 349, 350.
 Acidalbumine II 39.
 Acidität von Pflanzensäften II 446.
 Acidoxanthin I 458.
 Ackerhumus I 228.
 Acocantherin II 608.
 Acolsäure II 510.
 Acorin II 601.
 Adamkiewiczische Eiweißreaktion II 24.
 Adelphische Stärkekörner I 312.
 Adenase II 953, 968, 969.
 Adenin II 70, 250.
 Adhatodinsäure II 624.
 Adipinsäure II 436.
 Adlumidin II 345.
 Adlumin II 345.
 Adonidin II 602.
 Adonin II 602.
 Adonit I 211.
 Adsorption I 31.
 Aeglein II 547.
 Äerenchym II 374.
 Äerotropismus II 395, 944.
 Askorcein II 563.
 Äskuletin II 563, 711.
 Äskulin II 563.
 Äthallium-Myosin I 23.
 Äthallium-Vitellin I 23.
 Ätherwirkung II 401, 921.
 Ätherische Öle, Giftwirkung II 927.
 Ätherschwefelsäuren II 180, 864.
 Äthylalkohol II 94, 638, 921.
 Äthyldipulvinsäure II 503.
 Äthylharnstoff II 923.
 Äthylenmilchsäure I 265.
 Äthylidenmilchsäure I 264.
 Äthylmerkaptan II 33.
 Äthylphenol (para) II 91.
 Äthylpulvinsäure II 502.
 Äthylsulfid II 33.
 Ätzung von Gestein durch Wurzeln II 871.
 Agar I 520, 543.
 Agaricinsäure II 500.
 Agarythrin II 278.
 Agavose I 220.
 Agglutination I 92.
 Agglutinine I 92.
 Agglutiniphor I 93.
 Aggregation II 577, 582, 905.
 Agoniadin II 608.
 Akonellin II 349.
 Akonin II 337.
 Akonitin II 337.
 Akonitsäure II 439.
 Akridin II 926.
 Akroalbumose II 42.
 Akrolein I 113.
 Akroleinprobe I 113.
 Akrose I 192.
 Aktives Albumin (O. Loew) I 44; II 577.
 Alanin II 19.
 Alantolakton II 624.
 Alantolsäure II 624.
 Albamin II 34.
 Alban II 708.
 Albaspidin II 615, 616.
 Albicatio I 386, 448.
 Albumin II 58.
 Albumosen II 37, 153, 169.
 Aleornol I 171.
 Aldehydasen II 481.
 Aldohexosen I 199.
 Alectorinsäure II 510.
 Alectorsäure II 510.
 Aleuronkörner II 146, 189, 968.

- Aleuronkörner, Kalkoxalat II 418.
 — Lösung II 163.
 — Magnesiumgehalt II 740.
 Alexine I 89.
 Algarobilla II 586.
 Algen, Atmung II 387.
 Algenchromatophoren I 477.
 Algen, Eiweißstoffwechsel II 228.
 — Farbenwechsel: Engelmanns Gesetz I 479.
 — farblose Rassen I 489.
 — Fettgehalt I 149.
 — Gerbstoffe II 579.
 — Karotin I 178.
 — Kohlenhydratstoffwechsel I 399.
 — Kohlenstoffverbindungen, Resorption I 402.
 — Mineralstoffresorption II 822.
 — Mineralstoffwechsel II 817.
 — Stärkebildung I 404.
 — Stickstofffixierung II 127.
 — Stickstoffverbindungen, Aufnahme II 230, 231.
 — Stoffaufnahme II 823.
 — Symbiose mit Tieren I 488.
 — Zellhaut I 516.
 Algensäure I 519.
 Algin I 519.
 Alhagimanna I 408.
 Alicyclische Verbindungen II 566.
 Alinit I 275; II 131.
 Alizarin II 534.
 Alizaringlykoside II 534.
 Alkachlorophyll I 460.
 Alkalialbuminate II 39.
 Alkalialbumose II 42.
 Alkaliböden II 847.
 Alkalilaugen, Giftwirkung II 904.
 Alkalimetalle physiolog. Differenz II 727.
 — Resorption II 843.
 Alkalireaktion von Hof II 847.
 Alkaloidbestimmung II 264.
 Alkaloidbildung II 267, 269, 270, 970.
 Alkaloidextraktion II 262, 263.
 Alkaloidreagentien II 262, 275.
 Alkaloidreaktionen von Eiweiß II 31.
 Alkaloide II 260, 261.
 — Immunität gegen solche II 928.
 — Lokalisation II 263, 265.
 — Mikrochemie II 264.
 — im Milchsaft II 705.
 — Reiz- u. Giftwirkungen II 402, 927.
 — als Schutzstoffe II 269.
 — als Stickstoffquelle II 222.
 Alkana II 536.
 Alkannasäure II 536.
 Alkanuin II 536.
 Alkapton II 462.
 Alkaverdin II 226.
 Alkoholase I 259.
 Alkoholbildung bei höheren Pflanzen I 330; II 457.
 Alkoholgärung I 246; II 456, 885, 959.
 Alkohole, Giftwirkung II 887, 921.
 Alkoholnachweis I 250.
 Alkophyr II 46.
 Alkylsulfone II 921.
 Allantoin II 27, 179, 198.
 Alloxantin II 251.
 Allylsulfit II 239.
 Aloëmodin II 532.
 Aloin II 532.
 Aloinose II 533.
 Alonigrin II 534.
 Aloresinotannol II 689.
 Alphonsein II 342.
 Alpinin II 522.
 Alpinol II 623.
 Alstol II 957.
 Alstonamin II 300.
 Alstonidin II 300.
 Alstonin II 300, 957.
 Althaeaschleim I 371.
 Althain II 193.
 Aluminiumbakterien II 722.
 Aluminiumverbindungen, Aufnahme II 854, 909.
 — im Holz II 855.
 Alumol II 926.
 Amandin II 145, 149.
 Amanitin II 161; II 498.
 Amaryllin II 281.
 Ambozeptor I 89.
 Ameisensäure I 110; II 441, 454, 923.
 — Ausscheidung bei Wurzeln II 873.
 Ameisensäuregärung II 489.
 Ameisensäureverarbeitung II 459.
 Amide, Spaltung durch Enzyme II 89, 95.
 Amidosulfonsäure II 915.
 Amidotetrazotsäure II 915.
 Amidovaleraldehyd II 272, 274.
 Amidstickstoff II 15.
 Amidulin I 320.
 Amine, aromatische, Reizwirkung II 927.
 Aminobernsteinsäure II 25.
 Aminobuttersäure II 21.
 Aminoessigsäure II 18.
 Aminoglutarinsäure II 25.
 Aminokaprinsäure II 21.
 Aminooxydase (Grüss) II 480.
 Aminoxypropionsäure II 20.
 Aminopropionsäure II 19.
 Aminosäuren II 17, 966.
 — Aufnahme II 211.
 — Isolierung II 181.
 — in Keimlingen II 170.
 — Synthese II 104, 205, 209.
 — Verarbeitung II 303.
 Aminovaleriansäure II 21, 172.
 Ammoniak, Abspaltung II 89, 97, 461.
 — Aufnahme II 205, 212.
 — Bildung aus Nitrat II 111.
 — Giftwirkung II 123.
 Ammonoiresinotannol II 689.
 Ampelochroänsäure I 473.
 Ampelosterin II 957.
 Amphopepton II 43.
 Amphotere Elektrolyte I 50; II 13.
 Amygdalin II 252, 255.
 Amygdalinsäure II 254.
 Amylalkohol I 254; II 959.
 Amylan I 325.

- Amylase I 286, 334, 340, 402.
 — siehe auch unter Diastase.
 — Zymogen I 339.
 Amylin I 238.
 Amylmethylketon II 640.
 Amylocellulose I 359.
 Amylodextrin I 320, 349.
 Amylodextrinstärke I 317, 368, 401.
 Amyloin I 323, 351.
 Amylogen I 320, 323.
 Amyloid I 326, 328, 506.
 Amylokoagulose I 359.
 Amylomycin I 513.
 Amylose, α - und β - I 318.
 Amylum, α - und β - I 319.
 Amyrin I 166, 170; II 686.
 Amyrol II 685.
 Anabaenase II 963.
 Anabaenin II 963.
 Anabsinthin II 626.
 Anacardsäure II 621.
 Anacrobie II 394, 481, 484.
 Anagyrin II 286.
 Anagysäure II 619.
 Anchusasäure II 536.
 Andersons Reaktion II 275.
 Andirin II 199, 585.
 Andromedotoxin II 606.
 Anemonin II 618.
 Anemonsäure II 619.
 Anethol II 642.
 Angelicin I 170.
 Angelikasäure II 639.
 Angelin II 199, 585.
 Ang-khak II 497.
 Anilin II 925.
 Anilinfarbstoffe II 926.
 Anisaldehyd II 646.
 Anisylketon II 647.
 Anhalamin II 296.
 Anhalin II 296.
 Anhalonidin II 296.
 Anhalonin II 296.
 Anhydro - oxymethylen - diphosphorsäure
 II 568, 762.
 Anhydroprotokosin II 619.
 Anorganische Stoffe als Atmungsmaterial
 II 411.
 Anpassung an Salzlösungen II 900.
 Anthemen II 686.
 Anthesterin I 170.
 Anthocercin II 308.
 Anthochlor I 177.
 Anthokyan I 471.
 — Änderung durch Alaun II 855.
 Anthokyanbehälter II 592.
 Anthophacin I 475.
 Anthoxanthin I 176, 177.
 Anthrachinon II 528.
 Anthrachinoureaktionen II 537.
 Anthragallol II 536.
 Anthraghukoside II 537.
 Anthraailsäuremethylester II 360, 649.
 Anthranol II 531.
 Anthrazen II 528.
 Anthrazenderivate II 528, 537.
 Antiarin II 602, 706.
 Antiarose I 211; II 602, 706.
 Antienzyme I 73.
 Antifermente I 73.
 Antikatalysatoren I 57, 72.
 Antimonwirkung II 913.
 Antioxydase I 73; II 463.
 Antipepton II 43.
 Antipyrinwirkung II 926.
 Antistoffe II 928.
 Antitoxine I 86.
 Antitoxische Ionenwirkungen II 907.
 Äpfelsäure II 428, 945.
 Aphrodaescin II 509.
 Apigenin II 519.
 Apiin II 519, 645.
 Apiol II 644.
 Apiolsäure II 649.
 Apiose I 211; II 519.
 Apotatropin II 304, 310.
 Apocynin II 608.
 Apocynin II 608.
 Apokampfersäure II 675.
 Apomorphin II 353, 356.
 Apopeponin I 359.
 Apopinol II 654.
 Aporein II 346.
 Araban I 328, 556.
 Arabin I 554.
 Arabinose I 208, 408, 540, 547, 555;
 II 965.
 Arabinsäure I 538, 556.
 Arachin II 287.
 Arachinsäure I 106; II 956.
 Aragonit, Bildung durch Algen II 819.
 — Nachweis II 819.
 Aralien II 685.
 Aralin II 606.
 Arbutin II 543.
 Archetti's Alkaloidreaktion II 276.
 Ardisiol II 532.
 Areckain II 279.
 Areakaidin II 279.
 Areakolin II 279.
 Arecolatin II 510.
 Arganin II 606.
 Argin II 342.
 Arginase II 86.
 Arginin II 28, 177, 194.
 Arginin (Lauraceenalkaloid) II 342.
 Argon II 132.
 Argyräscin II 599.
 Aribin II 332.
 Aricin II 323, 326.
 Aristolochin II 284.
 Aristotelsäure II 621.
 Arnicin II 626.
 Arnisterin I 170.
 Aromadendral II 685.
 Aromadendren II 685.
 Aromadendrin II 574.
 Arsen, Aufnahme II 862.
 — Giftwirkung II 863, 913.
 — Nachweis II 863.
 — Normales Vorkommen II 862.
 Arsenprobe, biologische II 730.

- Arsensäure II 825.
 Arsenverbindungen, Resorption durch Pilze II 730.
 Artarin II 293.
 Artemisin II 625.
 Arthanitin II 600.
 Artolin I 151, 969.
 Asa foetida II 552.
 Asaresmotannol II 689.
 Asaron II 644.
 Asarylaldehyd II 647.
 Aschenstoffe der Pflanzen I 6, 7.
 — im Embryo II 736.
 — Entdeckung I 12.
 — herbstliche Rückwanderung II 787.
 — des Holzkörpers II 761.
 — in Laubblättern II 781.
 — Ausscheidung aus Laubblättern II 808.
 — Methodisches II 877.
 — im Milchsaft II 703.
 — Resorption bei keimenden Samen II 748.
 — während Samenreife II 746.
 — in Speicherorganen II 757.
 — in Stammknospen II 759.
 — unlösliche, Resorption durch Bakterien II 722.
 Asclepiadin II 609.
 Asclepiol II 706.
 Asclepion II 609, 623.
 Aseboquercitrin II 517.
 Asebotin II 606.
 Asebotoxin II 606.
 Asparagin II 173, 185, 193, 198.
 Asparaginsäure II 25, 173.
 Aspergillin II 497.
 Aspertansäure II 576.
 Aspidin II 615, 617.
 Aspidinol II 615, 616.
 Aspidosamin II 300.
 Aspidospermatin II 300.
 Aspidospermnin II 300.
 Asporogene Rassen II 930.
 Assamin II 600.
 Assamsäure II 600.
 Assimilationsenergie I 499.
 Astragalose I 223.
 Atemwurzeln II 374.
 Athamantin II 622.
 Atherospermnin II 342.
 Atisin II 338.
 Atmidalbumosen II 42.
 Atmung I 7, 9; II 368, 971.
 Atmungsfiguren II 389, 395, 483.
 Atmungsgröße II 379.
 Atmungsperiode II 389.
 Atongewicht und Giftwirkung II 906.
 Atractylol II 685.
 Atractylsäure II 614.
 Atranorin II 505.
 Atranorsäure II 505.
 Atrarsäure II 506.
 Atrasäure II 506.
 Atropamin II 304, 306.
 Atropasäure II 306.
 Atropaschillerstoff II 563.
 Atropin II 304, 305, 928, 970.
 Atroscin II 308.
 Aucubin II 606.
 Aurantiin II 547.
 Aurantiamarin II 547.
 Ausflockung I 28; II 907.
 Ausfrieren I 28.
 Aussalzen I 30.
 Antoxydation II 475.
 Autokatalyse I 59.
 Autolyse I 46; II 951.
 Autolysine I 86.
 Autunnixanthin I 467.
 Avenalin II 149.
 Avenin II 601.
 Azelainsäure I 109.
 Azimid II 914.
 Azolithmin II 508.
 Azulen II 632.
 Bablah II 586.
 Bablahgerbsäure II 575.
 Baccharin II 315.
 Baeyers Indolprobe II 92.
 Bakterien, Anpassung an Salzlösungen II 721.
 — Aschenstoffe II 712.
 — Aschenstoffresorption II 718.
 — Atmung II 388, 391.
 — Celluloseverarbeitung I 290.
 — Chlorophyll I 486.
 — Cholesterin I 172.
 — Eiweißstoffe II 74.
 — Farbstoffe II 493.
 — — Sauerstoffbindung II 470.
 — Fette I 142.
 — Fettresorption I 144.
 — Glykogenspaltung I 288.
 — Hämolysine I 85.
 — Indolbildung II 359.
 — Invertasen I 275.
 — Karotin I 180.
 — Kohlenhydrate I 238.
 — Kohlenstoffgewinnung I 294.
 — Lecithin I 162.
 — Resorption unlöslicher Mineralstoffe II 722.
 — Säurebildung II 454.
 — Stärkeverarbeitung I 285.
 — Stickstofffixierung II 125.
 — Symbiose u. Stickstofffixierung II 133.
 — in reinem Wasser II 721.
 — Zellhaut I 506.
 Bakterienmethode n. Engelmann (Sauerstoffnachweis) I 422.
 — Oxalsäurebildung II 422.
 — Pektinlösung I 291.
 — Pentosenverarbeitung I 246.
 — proteolytische Enzyme II 80.
 Bakterioly sine I 86.
 Bakteriopurpurin I 486, 496.
 Bakteriotoxine I 83.
 Bakteriotrypsine II 83.
 Bakteroiden I 137.
 Balata II 708.
 Baphin II 619.

Baphiasäure II 619.
 Baptin II 604.
 Baptisin II 604.
 Baptitoxin II 285.
 Barbaloin II 532.
 Barbatin II 505.
 Barbatinsäure II 504.
 Barosmaketon II 680.
 Barosmin II 547.
 Barringtonin II 600.
 Barytvorkommen II 796, 848.
 Bassorin I 554.
 Bassorinogene Schicht II 631.
 Bassorinsäuren I 556.
 Baudouins Probe I 105.
 Baycurin II 299.
 Bebeerin II 295, 341, 342.
 Befruchtung und chem. Reize II 936.
 Befruchtungsenzyme II 939.
 Behenolsäure I 108.
 Beljiabieninsäure II 694.
 Beljiabietinolsäure II 694.
 Beljiabietinsäure II 694.
 Belladonnin II 304, 306.
 Bellamarin II 281.
 Benthos I 438.
 Benzaldehyd II 253, 257, 646.
 Benzochinon II 548.
 Benzoëharz II 552.
 Benzoësäure II 557, 648.
 Benzolderivate II 538.
 — Oxydation in der Atmung II 464.
 — Verarbeitung durch Pilze I 304.
 Benzolring, Schließung im Stoffwechsel II 540.
 — Sprengung II 538.
 Benzopyrrol II 358.
 Benzoresinol II 688.
 Benzoresinotannol II 688.
 Benzoylcholesterin I 164.
 Benzoylekgonin II 288, 289.
 Benzoylpseudotropin II 290.
 Benzylalkohol II 645.
 Benzylsenfö II 927.
 Berbamin II 340.
 Berberin II 260, 335, 336, 339, 341, 346, 353, 618.
 Bergapten II 649.
 Bergaptin II 649.
 Bergein I 212; II 620.
 Bergenit I 212.
 Bergsche Reaktion II 445.
 Bernsteinsäure II 434.
 — bei Gärung I 252.
 — in Keimlingen II 175.
 Beryllium II 847, 909.
 Betaerythrin II 509.
 Betain I 154, 158, 160; II 180.
 Betaorcin II 509.
 Betasterin I 169.
 Betulase II 558.
 Betulin II 558, 584.
 Betulol II 686.
 Betuloresinsäure II 698.
 Bewurzelungstiefe II 376.
 Bials Reagens I 540.

Binnenluft von Früchten II 384.
 Biogene I 37.
 Bionsäuren I 219.
 Biophoren I 37.
 Biosen I 196.
 Birotation I 200.
 Bisabolresen II 691.
 Biuretreaktion II 45.
 Bixin II 621.
 Blastenin II 510.
 Blätter, Alkaloidbildung II 269.
 — Atmung II 381, 391.
 — Binnenluft II 382.
 — Diastase I 389.
 — Zuckergehalt I 390.
 — Zuckerresorption I 397.
 Blattgrün I 449.
 Blattknospen, Atmung II 383.
 Blaue Milch II 495.
 Blausäure II 256, 919, 969.
 — liefernde Glykoside II 252.
 — Vorkommen II 199, 257.
 Blei II 746, 858, 912.
 Blumenblätter, Produktion äther. Öle II 628.
 Blutblätter I 475.
 Blüten, Atmung II 383.
 — Farbenänderung durch Alaun II 855.
 — Farbstoffe, gelbe II 957.
 Blutungssaft, Aschenstoffe II 773.
 Blutorangefarbstoff II 964.
 Bocconin II 345.
 Bodenluft I 417; II 374.
 Boldin II 603.
 Boletol II 464, 498.
 Boletsäure II 435.
 Bondubitterstoff II 619.
 Bordeauxbrühe II 910, 911.
 Bordoresen II 690.
 Bor, Nachweis II 866.
 Borncol II 670.
 Bornesit II 568, 706.
 Bornträgers Reaktion II 530, 533.
 Bornylacetat II 672.
 Boromannitsäure II 918.
 Borsäure II 830, 866, 881, 918.
 Boswellinsäure II 697.
 Bouchardats Alkaloidreagens II 275.
 Brassidinsäure I 112.
 Brasilein II 523.
 Brasilin II 523.
 Brechweinstein II 913.
 Brenzkatechin II 542, 550, 552, 924, 965.
 Brenztraubensäure II 33.
 Bromelin II 167.
 Bromgehalt von Algen II 821.
 — Nachweis II 881.
 — Reizwirkungen II 916.
 Brucamarin II 294.
 Brucin II 318, 320.
 Bryonan I 187.
 Bryonicin II 315.
 Bryonidin II 614.
 Bryonin II 613.
 Bryopogonsäure II 510.

- Bulbocapnin II 343, 344.
 Bulgacoerulein II 499.
 Bulgarerythrin II 499.
 Bulgarin II 498.
 Bursasäure II 603.
 Bursin I 160.
 Butalanin II 27.
 Butein II 518.
 Bntin II 518.
 Buttersäure I 106; II 442, 639.
 — Gärung II 490.
 Butylalkoholgärung II 493.
 Butylengallussäure II 237.
 Butylsenföl II 236.
 Buxin II 295.
 Buxinanin II 295.
 Buxinidin II 295.
 Buxuswachs I 185.
 Bynedestin II 162.
 Bynin II 162.

 Cacteen, Oxalatrichtum II 422.
 Cactin II 295.
 Cadaverin II 29, 90.
 Caesium II 846.
 Cainein II 613.
 Cajeputul II 681.
 Calabarin II 287.
 Calameon II 682.
 Calaminthol II 680.
 Calcatrappin II 337.
 Calciumoxalat II 418.
 Calciumpektat I 550.
 Callose I 512, 552.
 Callitrolsäure II 695.
 Callopisminsäure II 502.
 Callutannsäure II 576.
 Calycanthin II 342, 602, 971.
 Calycin II 502.
 Calycinsäure II 502.
 Camellin II 599.
 Camphan II 672.
 Camphen II 666, 667, 670.
 Campholsäure II 674.
 Camphoronsäure II 675.
 Canadin II 335.
 Canadinolsäure II 695.
 Canadinsäure II 695.
 Canadolsäure II 695.
 Canadoren II 690.
 Canaugen II 683.
 Cannaben II 685.
 Cannabindon II 690.
 Cannabinin II 284.
 Cannabinol II 690.
 Capaloin II 532.
 Caparrapiol II 685.
 Caperatsäure II 506.
 Caperidin II 506.
 Caperin II 506.
 Caprarsäure II 507.
 Caprinsäure I 106.
 Capronsäure II 443.
 Caprylsäure I 106, II 443.
 Capsaicin II 623.
 Capsaeutin II 623.

 Carbaminsäure I 429.
 Carbonussinsäure II 505.
 Cardol II 621.
 Carissin II 608.
 Carnin II 195.
 Carnivoren II 222.
 Carnosin II 29.
 Carobasäure II 624.
 Carobin I 326, 355, II 624.
 Carobinose I 355.
 Carons Bakteriendünger II 131.
 Carpain II 295.
 Carposid II 605.
 Carragheen I 520.
 Carthamin II 626.
 Carvacrol II 641, 665.
 Carven II 666.
 Carvestren II 664.
 Carvol II 665.
 Carvon II 665.
 Caryotanacetol II 677.
 Caryin II 516.
 Caryophyllen II 684.
 Caryophyllin II 621, 972.
 Cascarillin II 621.
 Cascarillsäure II 639.
 Cascarin II 515.
 Casmirin II 293.
 Castanirol I 168.
 Castanin II 969.
 Catalpasäure II 558.
 Catalpin II 612.
 Catechu II 573.
 Cathartin II 531.
 Cathartinsäure II 531.
 Catharionmannit I 212.
 Cathin II 295.
 Catolechin II 510.
 Caulin I 473.
 Caulosterin I 169.
 Ceanothin II 295.
 Cedren II 684.
 Cedrin II 605.
 Cedrol II 684.
 Celastrin II 605.
 Cellobiose I 525.
 Cellulinkörnchen I 237, 402.
 Cellulose I 328, 522.
 — bei Algen I 517.
 — bei Bakterien I 506.
 — gärung I 291, II 492.
 — in Holz I 563.
 — in Kork I 576.
 — schleim I 582.
 — Verarbeitung durch Pilze I 290.
 Cellulosein I 286.
 Cephaelin II 332.
 Cephalanthin II 332, 613.
 Cer, Aufnahme II 909.
 Cerasin I 554.
 Cerasinose I 555.
 Ceratophyllin II 506.
 Cerberid II 608.
 Cerin I 573, 574, 577.
 Cerinsäure I 573.
 Cerinsäurereaktion von Höhnel I 574.

- Ceropten I 182; II 615.
 Cerosin I 325.
 Cerotinsäure I 184, 185.
 Cerylalkohol I 185.
 Cetrapinsäure II 503.
 Cetrarsäure II 509.
 Cetratsäure II 510.
 Cevadillin II 280.
 Cevadin II 280.
 Chairamidin II 322, 327.
 Chairamin II 322, 327.
 Chamaclirin II 597.
 Champacöl II 685.
 Chatinin II 314.
 Chaulmoograsäure I 107; II 955.
 Chavicol II 641.
 Chaywurzel II 536.
 Chebulinsäure II 574.
 Cheiranthin II 284, 526, 603.
 Chekenitin II 518.
 Chekenon II 622.
 Chekensäure II 622.
 Chelerythrin II 346.
 Chelidonin II 345.
 Chelidoninsäure II 434.
 Chelidonsäure II 270, 281, 439, 512.
 Chelidoxanthin II 339, 346.
 Chelilysin II 346.
 Chemauxesis II 910.
 Chemische Reaktionen im Organismus I 45.
 Chemomorphosen II 929.
 Chemotaxis II 945.
 Chemotropismus II 943.
 Chenopodin II 172.
 Chimaphilin II 517.
 Chinabasen, amorphe II 330.
 — Bestimmung II 327.
 — Bildung in der Pflanze II 330, 970.
 — Lokalisation II 329.
 Chinamin II, 322, 325.
 Chinagerbsäure II 576.
 Chinarot II 576.
 Chinasäure I 305; II 271, 464, 544, 568.
 Chinichin II 327.
 Chinidin II 322, 326.
 Chinin II 269, 322, 325, 927, 928.
 Chinoidin II 330.
 Chinolin II 261, 926.
 Chinolinbasen als Stoffwechselprodukte II 316.
 Chinolinringbildung aus Indolderivaten II 273.
 Chinon II 548, 925.
 Chinovagerbsäure II 576.
 Chinovasäure II 613.
 Chinovin II 613.
 Chinovose I 210; II 613.
 Chionanthin II 607.
 Chironol II 689.
 Chisochetonsäure II 620.
 Chitin I 511.
 — bei Bakterien I 507.
 — bei Flechten I 514, 515.
 — bei Hefe I 509.
 Chitosamin I 214; II 34.
 Chitosan I 511.
 Chitose I 511.
 Chlor, Reizwirkung II 916.
 Chloralhydrat, Reizwirkung II 923.
 Chloride, Aufnahme aus dem Boden II 866.
 — Bestimmung II 881.
 — Düngung mit Chloriden II 868.
 — im Holz II 773.
 — in Laubblättern II 806.
 — Nachweis II 881.
 — in Rinden II 780.
 — in Samen II 744.
 — im Stoffwechsel, Bedeutung II 867.
 Chlorisatin II 25.
 Chloroformwirkung II 401, 893, 920.
 Chloroglobulin I 464.
 Chlorogon I 465.
 Chloroleicthin I 456.
 Chlorophyll I 449.
 — bei Algen I 478.
 — Alkalieinwirkung I 459.
 — Arteinheit I 464.
 — Auswanderung I 467.
 — Bestimmung I 464.
 — Bildung I 432.
 — Fluoreszenz I 453.
 — bei Fucus I 483.
 — physikalische Eigenschaften I 451.
 — physiologische Bedeutung bei der Kohlensäureassimilation I 490.
 — Säureabbau I 456.
 — als Sensibilisator I 494.
 — Spektrum I 454; II 963.
 — bei Tieren I 487.
 — Zerstörung im Licht I 452.
 Chlorophyllan I 451, 456.
 Chlorophyllansäure I 451, 456.
 Chlorophyllin I 464.
 Chlorophyllkörner bilden Stärke I 382.
 Chloroplasten I 445.
 — als eiweißbildende Organe II 212.
 — Inaktivierung I 491.
 — Pigmente I 449.
 Chlororufin I 179.
 Chlorose I 386, 448; II 799, 803, 852.
 Chlorotranspiration I 440.
 Chlorovaporisation I 440.
 Chlorsäure II 916.
 Chlorwasser, Wirkungen II 916.
 Cholerarotreaktion II 92, 111, 359.
 Choleratoxine I 84.
 Cholestan I 165.
 Cholesten I 165.
 Cholesterin I 163; II 956.
 — Bestimmung I 167.
 — Beziehungen zu Terpenen und Harzsäuren I 166.
 — Fettsäureester I 165.
 — Reaktionen I 164.
 Cholestol I 166, 170.
 Cholin I 153, 158, 160; II 94, 180, 279, 284.
 Cholsäure I 163.
 Cbrom, Aufnahme II 858.
 — Reizwirkungen II 919.
 Chromatin II 64.

- Chromon II 513.
 Chromopare Bakterien II 493.
 Chromule verte I 445.
 Chrysaminsäure II 533.
 Chrysanthemin II 316.
 Chrysarobin II 531.
 Chrysatropasäure II 563.
 Chrysin II 519.
 Chrysocetrarsäure II 503, 510.
 Chrysochlorophyll I 482.
 Chrysochrom I 482.
 Chrysophan II 529.
 Chrysophansäure II 528.
 Chrysophansäuremethylester II 530.
 Chrysophyll I 469.
 Chrysophysein II 510.
 Chrysopikrin II 502.
 Chrysoxanthophyll I 179, 482.
 Chymase II 49, 704.
 Chymosin II 49, 704.
 Cicutoxin II 622, 972.
 Cimicifugin II 337.
 Cinchamidin II 322, 324.
 Cinchocerotin I 179.
 Cinchol I 170.
 Cincholin II 327.
 Cinchonamin II 322, 324.
 Cinchonichin II 327.
 Cinchonidin II 322, 324.
 Cinchoninsäure II 323.
 Cincholoiponsäure II 323.
 Cinchotin II 322, 324.
 Cinchonovatin II 327.
 Cinen II 662.
 Cineol II 681, 927.
 Cinin II 625.
 Cinnamon II 648.
 Cinnamylcocain II 288, 289.
 Citral II 654.
 Citrazinsäure II 194, 273.
 Citriodoraldehyd II 654.
 Citriosmin II 618.
 Citronellal II 656.
 Citronellol II 653.
 Citronellöl II 652.
 Citronellsäure II 656.
 Citropten II 649.
 Cloven II 684.
 Cnicin II 626.
 Cocacitrin II 526.
 Cocaflavin II 526.
 Cocagerbsäure II 575.
 Cocain II 288, 927, 928.
 Cocainreaktionen II 290.
 Cocainidin II 290.
 Cocamin II 289.
 Coccellsäure II 510, 511.
 Coccinsäure II 510.
 Cocclaurin II 341.
 Codamin II 349.
 Codein II 355.
 Codeinon II 357.
 Cofermente mineralischer Natur bei Oxy-
 dasen II 472.
 Coffearin II 251.
 Colaglykosid II 243.
 Colchicin II 280.
 Colleteren II 627.
 Colloturin II 299.
 Colocynthein II 613.
 Colocynthin II 613.
 Colombin II 618.
 Colombosäure II 618.
 Columbin II 341.
 Conchairamidin II 322, 327.
 Conchairamin II 322, 327.
 Conchinamin II 322, 325.
 Conceuseonin II 323, 327.
 Condurangin II 609.
 Conduransterin I 171.
 Conessin II 300.
 Confluentin II 510.
 Conglutin II 145, 149.
 Conicein II 298.
 Coniferin I 562, 567, 568, 569, 577;
 II 551, 553.
 Coniferylalkohol II 553.
 Coniin II 262, 297, 314.
 Coniocybsäure II 503.
 Connigellin II 336.
 Consolicin II 301.
 Consolidin II 301.
 Conspersasäure II 510.
 Convallamarin II 601.
 Convallarin II 601.
 Convicin II 251.
 Convolvulin II 609.
 Convolvulinol II 610.
 Conydrin II 298.
 Coplin II 336.
 Corchorin II 605.
 Cordianin II 190.
 Coriamyrtin II 605.
 Coriandrol II 653.
 Cornin II 622.
 Cornutin II 277.
 Coronillin II 604.
 Corybulbin II 343, 344.
 Corycavamin II 344.
 Corycavin II 343, 344.
 Corydalin II 343.
 Corydalinobilin II 344.
 Corydin II 344.
 Corylin II 149.
 Corynocarpin II 605.
 Cotarnin II 350.
 Cotogenin II 556.
 Cotoin II 556.
 Cotonetin II 556.
 Cotorinde II 556.
 Crassulaceenäpfelsäure II 430.
 Crescentiasäure II 623.
 Crocetin I 177.
 Crocin I 177, 178.
 Crocose I 199.
 Crossopterin II 331.
 Crotonylsenföhl II 236.
 Cryptopin 352.
 Cubeben II 683.
 Cubebin II 646.
 Cumalinsäure II 271.
 Cumaraldehydmethylester II 647.

- Cumarin II 559, 560.
 Cumarinsäure II 559.
 Cumarsäure II 547, 558.
 Cuminol II 646.
 Cuprein II 322, 325.
 Cupreol I 170.
 Curacaloin II 532.
 Curangin II 611.
 Curare II 321.
 Curarin II 319, 321.
 Curcin I 91.
 Curcumin II 527.
 Curin II 319, 321.
 Cuscamidin II 326.
 Cuscamin II 326.
 Cusconidin II 326.
 Cusconin II 323, 326.
 Cuscutin II 611.
 Cuskhygrin II 288, 291.
 Cusparidin II 293.
 Cusparin II 293.
 Cuspidatin II 530.
 Cuspidatsäure II 510.
 Cuticula I 577, 578.
 — Aldehyd darin II 966.
 Cutinisierung I 577.
 Cutose I 523, 574, 578.
 Cyanhydrine II 259.
 Cyanogen II 544.
 Cyanomacrlurin II 522, 573.
 Cyanophilie II 64.
 Cyanophyceen, Stickstofffixierung II 128.
 Cyanophycin I 400; II 229, 969.
 Cyanurin II 361.
 Cyanwasserstoff in Pflanzen II 199, 257.
 Cyclamin II 600.
 Cyclamose I 223, 362.
 Cyclein II 341.
 Cyclocitral II 655.
 Cyclogallipharssäure II 574.
 Cycloterpene II 658.
 Cymol II 640.
 Cynanchocerin II 707.
 Cynanchol I 170; II 706.
 Cynarase II 49.
 Cynoglossin II 301.
 Cynoktonin II 338.
 Cystein II 32, 864, 969.
 Cystin II 31, 967.
 Cystolithen I 559.
 Cytase I 289, 292, 353, 393.
 Cytisin II 283.
 Cytoglobin II 74.
 Cytophile Gruppe I 89.
 Cytosin II 72.
 Cytotoxine I 82.
 Damascenin II 336.
 Dambonit II 706.
 Dambose II 567, 706.
 Dammarolsäure II 697.
 Dammarresen II 691.
 Danain II 613.
 Daphnetin II 562.
 Daphnin II 562.
 Daphniphyllin II 294.
 Datiscecin II 514.
 Datiscein II 514.
 Daturasiure I 106.
 Daturin II 305, 308.
 Decakrylsäure I 573.
 Decarbousninsäure II 504.
 Decylaldehyd II 639.
 Degeneration II 930.
 Dehydrovanillin II 464.
 Delphinin II 337.
 Delphinoidin II 337.
 Delphisin II 337.
 Delphocurarin II 337.
 Denigès' Probe auf Aceton II 662.
 — Merkaptanprobe II 33, 93.
 — Tyrosinprobe II 20.
 — Zitronensäurereaktion II 437.
 Denitrifikation II 109, 111, 968.
 Denitrifizierende Mikroben II 97.
 Dermatosomen I 526.
 Derrid II 604.
 Desaminoproteinsäuren II 967.
 Deuteroalbumose II 40.
 Dextran I 370, 507.
 Dextrin I 286, 321, 349; II 961.
 Dextrinase I 286, 347, 348.
 Dextrinsäuren I 317.
 Dextrinvergärende Hefen I 286.
 Dextrit I 350.
 Dextropimarsäure II 694.
 Dhurrin II 257.
 Diallyldisulfid II 239.
 Diaminoadipinsäure II 28.
 Diaminocaprinsäure II 28, 90.
 Diaminodioxykorksäure II 26.
 Diaminoessigsäure II 27.
 Diaminoglutarsäure II 28, 31, 967.
 Diaminostickstoff II 15.
 Diaminotrioxydodekansäure II 31.
 Diaphanoskop I 455.
 Diastase (in Samen) I 334; II 961.
 — Guajakreaktion II 468.
 — in Gummi I 554.
 — Hemmung und Begünstigung der Wirkung I 343.
 — Bildung bei der Keimung I 336.
 — in Laubblättern I 389.
 — nach Lintner I 340.
 — Messung der Wirkung I 341.
 — bei Pilzen I 287.
 — in Pollen I 393.
 — in Rhizomen I 373.
 — Temperatureinfluß I 345.
 Diatmese II 892.
 Diäthylarsin II 731.
 Diatomeen, Gallertbildung I 517.
 — Kieselpanzer I 517.
 Diatomin I 481.
 Dibenzopyron II 513.
 Dibenzylglykolsäure II 502.
 Dichromatinsäure I 451.
 Dichrysarobin II 531.
 Dicinchonin II 326.
 Dicotoin II 556.
 Dicranumgerbsäure I 521; II 574.
 Dietydinkörner I 237.

Dieyan, Giftwirkung II 919.
 Diffusin II 511.
 Diffusion in Gallerten I 32.
 Digitalein II 612.
 Digitalin II 612.
 Digitoflavin II 520.
 Digitorin I 206; II 612.
 Digitophyllin II 612.
 Digitoxin II 612.
 Digitoxose II 612.
 Dihydrocuminalkohol II 646.
 Dijodstearinsäure I 111.
 Dijodtyrosin II 967.
 Dikarotin II 957.
 Dilipoxanthin I 180.
 Dimethylouabain II 608.
 Dioscin II 597.
 Dioscoreasapotoxin II 597.
 Dioscorin II 281.
 Diosmin II 546, 547.
 Diosmose I 39; II 952.
 Diosphenol II 681.
 Dioxyacetophenonmethylester II 555.
 Dioxystearinsäure I 107.
 Dipenten II 659, 662.
 Diphenylharnstoff II 923.
 Diphyllin II 346.
 Diploicin II 511.
 Dippelsches Öl II 273.
 Dipulvinsäure II 503.
 Disaccharide I 220.
 — Synthese I 218.
 Disoxylonsäure II 620.
 Dissociation und Giftwirkung II 901.
 Ditamin II 300.
 Dithionsäure II 916.
 Divaricatsäure II 506.
 Divicin II 251.
 Dividivi II 586.
 Doebners Citralreaktion II 656.
 Dolomitbildung durch Algen II 819.
 Dominantenlehre I 44, 45.
 Doonaresen II 691.
 Doundakin II 332.
 Dracoalban II 691.
 Dracoresen II 691.
 Dracoresinotannol II 689.
 Drimol I 185.
 Drimyn II 618.
 Drimysäure II 618.
 Drummin II 294.
 Duboisin II 309.
 Dulcamarin II 611.
 Dulcit I 212, 377.
 Dysamilin I 327.

Eichenholz I 571.
 Echinopsin II 316.
 Echitamin II 300.
 Echitenin II 300.
 Edelmetalle, Giftwirkung II 912.
 Edestan II 39.
 Edestin II 148, 969.
 Ehrlichs Eiweißreaktion (Dimethylamino-
 benzaldehyd) II 966.
 — Pyrrolprobe II 963.

Eichenholzgerbsäure II 573.
 Eichenrindengerbsäure II 572.
 Eichenrot II 570, 573.
 Eigenwärme II 406.
 Eisen, Ablagerung bei Algen II 819.
 — Aufnahme aus dem Boden II 852.
 — bakterien II 414, 722.
 — Bestimmung II 879.
 — im Chlorophyll nicht enthalten I 463,
 — düngung II 853.
 — flechten II 718.
 — Giftwirkungen II 909.
 — im Holz II 769.
 — in Laubblättern II 799.
 — mangel II 799.
 — Nachweis II 854.
 — in Nukleinen II 854.
 — Oxalat II 421.
 — in Oxydasen II 472.
 — bei Pilzen II 728.
 — in Rinden II 778.
 — in Samen II 740.
 Eiweißstoffe II 1, 966.
 — Abbau bei der Keimung II 168.
 — Aktivität optische II 10.
 — bei Algen II 228.
 — Aschengehalt II 11.
 — Aussalzen II 8.
 — „Auswanderung“ im Herbst aus den
 Blättern II 203.
 — bei Bakterien II 74.
 — Bestimmung II 155.
 — in Blättern II 201.
 — Bildung daselbst II 204.
 Elementaranalysen II 10.
 Fäulnis II 87.
 — in Früchten II 201.
 Halogenderivate II 36.
 — bei Hefe II 76.
 — Hydrolyse II 13.
 — Koagulation II 7.
 — kolloidale Eigenschaften II 6.
 — Kristallisation II 5.
 — kristalle, Vorkommen II 4, 6.
 — „künstliche“ II 46.
 — Lösung II 6.
 — in Milchsaft II 704.
 — Molekulargewicht II 11.
 — bei Moosen II 227.
 — Oxydationsprodukte II 35, 967.
 — physikalische Eigenschaften II 5.
 — bei Pilzen II 78.
 — in Pollen II 200.
 — Reaktionen II 56.
 — Regeneration in Keimlingen II 182.
 — Resorption in Baumzweigen II 197,
 in Knollen II 192, in keimenden
 Samen II 159.
 — in reifenden Samen II 187.
 — in Rhizomen II 189.
 — Salzbildung II 12.
 — sekundäre Veränderungen der Spal-
 tungsprodukte in Keimlingen II 182.
 — Verbrennungswärme II 12.
 — in Wurzeln II 214.
 — in Zellhäuten I 558.

- Eiweißstoffe, zirkulierendes Eiweiß (Voit)
 II 96.
 Ekholin II 277.
 Ekgonin II 288, 289, 290.
 Elaeomargarinsäure I 107.
 Elaeostearinsäure I 107.
 Elaidinreaktion I 104, 111.
 Elaidinsäure I 111.
 Elaioplasten I 151.
 Elaiosphären I 151.
 Elastin, bakterielle Zersetzung II 84.
 Elaterase II 614.
 Elaterin II 614.
 Elektiver Stoffwechsel I 295.
 Elektrische Spannungsdifferenzen und
 Diosmose II 842.
 Elemensäuren II 697.
 Elenisäuren II 697.
 Ellagsäure II 572.
 Embeliasäure II 623.
 Embryonen, Kultur in Nährlösung I 356;
 II 188.
 Emetin II 332.
 Emodin II 507, 529, 530.
 Emulsin II 253, 254.
 — in Flechten I 281.
 — in Pilzen I 282.
 Enchylema I 24.
 Endochromplatten I 481.
 Endoenzyme I 273.
 Endosperm, isoliert: Entleerung I 338.
 — — Wiederfüllung I 360.
 Endotrypsin II 82.
 Endotryptase II 83.
 Energieumsatz in der Atmung II 393.
 Enterochlorophyll I 488.
 Enterokinase I 82, II 55.
 Entgiftung im Organismus II 928.
 Enzyme I 63; II 953.
 — chemische Natur I 65.
 — Einfluß der Menge I 75.
 — Einteilung und Nomenklatur I 68.
 — Entleerung I 16.
 — in Früchten II 201.
 — Geschwindigkeit der Reaktion I 77.
 — gifte I 72.
 — Hilfsstoffe I 74.
 — Lichteinfluß I 71.
 — in Milchsäure II 704.
 — Nitratreduktion II 208.
 — Paralysatoren I 72.
 — -wirkungen des Plasma I 66.
 — -produktion I 80.
 — reduzierende II 487.
 — spezifische Wirksamkeit I 67.
 — Temperatureinfluß I 69.
 — Umkehrbarkeit der Wirkung I 78.
 — Vorwärmung I 70.
 — von Wurzeln ausgeschieden I 397;
 II 876.
 Enzymoide I 83.
 Ephebogenesis II 940.
 Ephedrin II 278.
 Epiphyten als Humussammler II 807.
 Episarkin II 250.
 Equisetin II 278.
 Equisetsäure II 439.
 Erbium II 909.
 Erdgeruch II 496.
 Erdmetalle Giftwirkung II 909.
 Erespin II 48, 84, 967.
 Ergochrysin II 277.
 Ergosterin I 171.
 Ergotin II 277.
 Ergotinoin II 277.
 Ergotinsäure II 277.
 Eriecinol II 606.
 Eriecin II 606.
 Eriodictyonsäure II 623.
 Erisymmin II 603.
 Erlenholzgerbsäure II 575.
 Erlenrindengerbstoff II 575.
 Ermüdungsstoffe II 885.
 Ernährungseinflüsse auf die Atmung II
 403.
 Erukasäure I 107.
 Erythrin II 508.
 Erythrinin II 605.
 Erythrinsäure II 508.
 Erythrit I 211, 400.
 Erythrocellulose I 508.
 Erythrocentaurin II 607.
 Erythrodextrin I 320, 349.
 Erythrogène I 472.
 Erythrophilie II 64.
 Erythrophiloein II 288.
 Erythrophyll I 469, 472.
 Erythroresinotannol II 689.
 Erythrozym I 255; II 534.
 Erythrolase I 211.
 Esdragol II 642.
 Eserin II 287.
 Essigbakterien I 299, 301, 506, 507;
 II 110, 416, 422, 719, 921, 925.
 — Enzym derselben II 479.
 Essiggärung II 459.
 Essigsäure I 106; II 442, 959.
 — Probe von Valenta I 103.
 Etiollement I 433.
 — aus Stickstoffhungern II 935.
 Etiolin I 465.
 Etiolierte Pflanzen, Aschenstoffe II 789.
 Eucalypten II 666.
 Eucalyptol II 681.
 Eucalyptuswachs I 185.
 Eudesmiasäure II 682.
 Eudesmin II 574.
 Eudesmol II 682.
 Eugenol II 642, 972.
 Enkarotine I 174.
 Euparin II 614.
 Eupatorin II 614.
 Euphorbon II 707.
 Euproteine II 57, 58.
 Eurybin II 615.
 Euxanthinsäure II 513.
 Euxanthon II 513.
 Evernin I 515.
 Everniol II 511.
 Evemsäure II 504.
 Evernursäure II 511.
 Evonymin II 605.

- Excelsin II 149.
 Excoecarin II 621.
 Exkrete II 626.
 Extrapermeabilität I 41.
 Fabianaglykotannoid II 564.
 Fagaragelb II 526.
 Fagin I 158.
 Farinose I 318, 348.
 Fäulnisbasen I 83.
 Farbstoffe von Bakterien u. Pilzen II 493.
 Farbstoffreduktion durch Bakterien II 488.
 Farnesol II 685.
 Farne, Gerbstoff II 580.
 — Mineralstoffe II 816.
 — Zellhaut I 521.
 Farnsäuren II 615.
 Farnsporen, Kohlenhydrate I 393.
 Fat bodies I 151.
 Fenchon II 670.
 Fenchol II 676.
 Fenchon II 676, 677.
 Fentons Reaktion II 432.
 Fermente, geformte I 65.
 — ungeformte I 65.
 Fermentreaktionen, Unvollständigkeit I 76.
 Ferricyan II 920.
 Ferrocyan II 909, 920.
 Ferulasäure II 561.
 Fette bei Bakterien I 142.
 — Bildung in reifen Samen I 134; aus Zucker I 136.
 — Überzug bei Blättern I 182.
 — Chemische Eigenschaften I 102; II 954.
 — bei Flechten I 149.
 — bei Hefe I 145.
 — bei Holzgewächsen I 139; II 956.
 — bei Laubblättern I 142.
 — Mikrochemischer Nachweis I 105.
 — in Milchsaft II 703.
 — bei Moosen I 150.
 — Oxydation in der Atmung II 458.
 — pflanzen siehe Succulenten.
 — physikalische Eigenschaften I 99.
 — bei Pilzen I 146.
 — in Pollenkörnern I 151.
 — Reaktionen, qualitative I 104.
 — Reserven in Knollen und Zwiebeln I 137.
 — Resorption I 131; bei der Samenkeimung I 126.
 — Schmelz- u. Erstarrungspunkt I 100.
 — Spaltung I 131.
 — Speicherung, Ökonomie I 97.
 — Umwandlung in Kohlenhydrate I 133.
 — Verseifung I 99.
 — Wärmewerte I 98.
 Fettsäuren I 106.
 — Abspaltung in der Eiweißfäulnis II 89.
 — frei in Fetten I 104.
 — freie in keimenden Samen I 128; in unreifen Samen I 135.
 — Trennung I 109.
 Fibrose I 562.
 Fibrasin I 514.
 Fichtelit II 552, 692.
 Filicin II 615.
 Filicinsäure II 615.
 Filixgerbsäure II 574.
 Filixolinsäure I 139.
 Filixsäure II 615.
 Filmaron II 616.
 Fisetin II 521, 524.
 Flavanon II 515.
 Flavaspidinsäure II 615, 616.
 Flavon II 513, 514.
 — Derivate II, 512.
 Flavonol II 515.
 Flechten, Aschenstoffe II 718.
 — Atmung II 387.
 — Farbstoffe und Säuren II 501.
 — Oxalat II 419.
 — -stärke I 514.
 — Wirkung auf Gesteine II 732.
 — Zellhaut I 514.
 Fleischmilchsäure I 264.
 Flemingin II 527.
 Florencesche Reaktion (Cholin) I 154.
 Florideen, Chlorophyll I 484.
 — Farbstoffe I 483.
 — Stärke I 401.
 Fluavil II 708.
 Flüchtige Stoffe als Atmungsprodukte II 405.
 Flüssige Kristalle I 164.
 Flmor, Bestimmung II 881.
 — Giftwirkung II 917.
 — Nachweis II 869.
 — Vorkommen II 869.
 — Wirkung auf Hefe II 886.
 Fluoreszenz und Giftwirkung II 926.
 Fongose I 512, 513.
 Formaldehyd II 639.
 — Giftwirkung II 922.
 — Rolle bei der CO₂-Assimilation I 502.
 Formative chemische Reize II 929.
 Formizym II 953.
 Formonetin II 604.
 Formose I 191.
 Fragilin II 510.
 Frangulin II 529.
 Frangulinsäure II 529.
 Fraudes Alkaloidreagens II 276.
 Fraxetin II 564.
 Fraxin II 564.
 Fremdbefruchtung und chemische Reize II 940.
 Fruchthätherbildung I 273.
 Fruchthätherhefen I 254.
 Früchte, Atmung I 384.
 — Eiweißstoffwechsel II 201.
 — Enzyme II 201.
 — Farbstoffbildung I 469.
 — Gerbstoffe II 586.
 — Karotin I 177.
 — Mineralstoffe II 827.
 — Säuren II 448.
 — Wachs I 186.
 Frühjahrssaft I 381.
 Fruktose I 207.
 Fucin I 518.
 Fucosol I 519.

- Fukosan I 402.
 Fukosankörnchen II 580.
 Fukose I 210, 519, 541.
 Fulven II 957.
 Fumarsäure II 435, 923.
 Fungin I 509.
 Furevernsäure II 511.
 Furfurol I 254, 519, 540; II 640, 926.
 Furfurosen I 209.
 Fustin II 521.

G
 Gärungserreger I 5.
 Gärungsquotient II 450.
 Gaidinsäure I 112.
 Galaktan I 206, 328, 355, 371, 523, 537, 564.
 — bei Algen I 520.
 — bei Flechten I 515.
 Galaktin I 537.
 Galaktit I 325.
 Galaktoaraban I 539.
 Galaktomannan I 326.
 Galaktosamin II 63.
 Galaktose I 206, 555.
 Galaktoxylan I 538.
 Galangin II 522.
 Galbaresinotannol II 689.
 Galipein II 293.
 Galpen II 685.
 Galipidin II 293.
 Galitamsäure II 576.
 Gallbildungen II 936.
 Gallen, Gerbstoffe II 587.
 Gallerte bei Algen I 517.
 Gallisin I 218, 350.
 Gallusgerbsäure II 570.
 Gallussäure II 544, 570, 571.
 Galmeiveilchen II 858, 935.
 Galvanotaxis II 950.
 Galvanotropismus II 950.
 Gambir II 573.
 Gambodjasäure II 697.
 Gardenin I 178.
 Garryin II 299.
 Gasblasenzählmethode bei O_2 -Abscheid.
 im Licht I 423.
 Gasterase II 47.
 Gastrolabin II 604.
 Gasvakuolen II 820.
 Gaswege der Blätter I 418.
 Gaultherase II 558.
 Gaultherin II 558.
 Geasterin I 513.
 Gein II 972.
 Geissospermin II 300.
 Gelacin I 517.
 Gelase I 292.
 Gelatinose I 507.
 Gele I 25.
 Gelose I 520.
 Gelsemin II 321.
 Gelseminin II 321.
 Gelseminsäure II 564, 623.
 Genistein II 520.
 Gentianagerbsäure II 576.
 Gentianose I 225, 362.
 Gentiobiose I 225.
 Gentiol I 166; II 623.
 Gentiopikrin II 607.
 Gentisein II 513.
 Gentisin II 513.
 Gentisinsäure II 513.
 Geoffroyin II 585.
 Geraniol II 652.
 Geraniumöl, indisches II 650.
 Geraniumsäure II 655.
 Gerbsäuren II 576.
 — physiolog. Rolle II 587.
 Gerbstoffe II 569.
 — Begriff II 576.
 — Bestimmung II 578.
 — Bildung II 589.
 — Einteilung II 590.
 — in Idioblasten II 592.
 — im Milchsafte II 706.
 — ökologische Bedeutung II 591.
 — Reaktionen II 576.
 — in Sekretbehältern II 592.
 — in Vakuolen II 591.
 Gerinnung, fermentative, von Eiweiß-
 stoffen II 50.
 Geschichte der Pflanzenbiochemie I 1.
 Geschlecht, Einfluß chemischer Reize
 auf dasselbe II 936.
 Gesetz des Minimums II 841.
 Gewöhnung an Gifte II 899.
 Gifte II 882.
 Giftwirkungen, Einteilung II 884.
 — durch Molekel und Ionen II 899.
 Gingerol II 623.
 Gips bei Algen II 820.
 Githagin II 598.
 Glaucin II 346.
 Gleichgewicht, physiologisches, von Ionen-
 mischungen II 841.
 Gliadin II 61, 150, 969.
 Globoide II 146.
 Globulariacitrin II 517.
 Globularin II 613.
 Globulin II 58.
 — in Samen II 145.
 Gloeocapsin I 480.
 Glomelliferin II 511.
 Glomellsäure II 511.
 Glucite I 211.
 Glukacetase II 953, 959.
 Glukamine I 214.
 Glukase I 223, 279, 333, 348, 353.
 Glukoalbumose II 41.
 Glukoamyline I 323.
 Glukobersteinsäure I 215.
 Glukogallin II 575, 971.
 Glukonasturtiin II 236.
 Glukonsäuregärung II 415.
 Glukoproteide I 584; II 62.
 Glukose I 199; II 958.
 Glukosamin I 214, 511; II 34.
 Glukosate I 213.
 Glukoside I 515.
 Glukoson I 205.
 Glukovanillin II 551.
 Glukosenföle II 232.

- Glukosyringasäure II 554.
 Glutamin II 176, 193, 198.
 Glutaminsäure II 25, 176, 272.
 Glukotannoide II 574.
 Glukotropaeolin II 236.
 Glutenfibrin II 150.
 Glutenkasein II 145, 150.
 Glutaminsäure II 194.
 Glutin II 145.
 Glycynin II 149.
 Glycyphyllin II 546.
 Glycyrretin II 604.
 Glycyrrhizin II 603.
 Glycyrrhizinsäure II 603.
 Glykogen I 400; II 959.
 — bei Pilzen I 233.
 — Verarbeitung durch Pilze I 288.
 Glykogenase I 288.
 Glykokoll II 18, 440.
 Glykolignose I 562.
 Glykolsäure II 440, 461.
 Glykolyse II 477.
 Glykuronsäure I 201, 209.
 Glykoxide, Blausäure abspaltende II 252.
 — in Milchsäure II 706.
 — natürliches Vorkommen in Pflanzen I 216.
 — Spaltung durch Bakterien und Pilze I 283.
 Glyoxylsäure II 141.
 Glyzeride I 102.
 — im Kork I 576.
 Glycerin I 113.
 — Bestimmung I 114; II 955.
 — Bildung bei der Gärung I 252.
 — Verarbeitung durch Pilze I 133;
 — durch anaerobe Bakterien II 490.
 Glycerinprobe von Reichel I 114.
 Glyzerose I 192; II 417.
 Glyzerylphosphorsäure I 155.
 Gnezdas Eiweißprobe II 24.
 Gnoskopin II 349, 351.
 Goa powder II 531.
 Gold, Giftwirkung II 912.
 Gold- und Silberfarne I 182.
 Gommose bacillaire I 557.
 Gorgonin II 967.
 Gossypetin II 518.
 Gossypol II 548.
 Grammin I 367.
 Grana I 446.
 Granatbasen II 296.
 Graue'sche Reaktion II 612.
 Grandiflorin II 308.
 Granulathorie I 36.
 Granulase I 348, 353.
 Granulose I 318.
 Grasöle II 650.
 Gratiolin II 611.
 Gratiolinin II 611.
 Greenhartin II 594.
 Griess'sches Nitritreagens II 110.
 Grosselin I 546.
 Guacin II 624.
 Guajacinsäure II 696.
 Guajakbläunung II 465.
 Guajakharzsäure II 696.
 Guajakol II 542, 696.
 Guajakonsäure II 696.
 Guajaksäure II 696.
 Guajol II 685.
 Guanase II 87, 953.
 Guanidin II 28, 178, 194, 924.
 Guanin II 70, 179, 199.
 Guanylsäure II 69, 71.
 Gummi, Bildung II 631, 965.
 —, — in Zellmembranen I 553.
 Gummiferment I 557.
 Gummisäuren I 556.
 Gutta II 708.
 Guttapercha II 708, 957, 972.
 Guvacin II 279.
 Gymnemasäure II 609.
 Gynocardase II 970.
 Gynocardiasäure I 107.
 Gynocardin II 259, 969.
 Gyrophorsäure II 507.
 Hadromal I 569, 577; II 552, 965.
 Hadromase II 923.
 Hämasäure II 473.
 Hämatein I 523.
 Hämatinsäuren I 462.
 Hämatochrom I 179.
 Hämatogen II 755.
 Hämatommsäure II 505.
 Hämatoporphyrin I 462.
 Hämatoxylin II 523.
 Hämolysen I 85.
 Hämopyrrol I 462.
 Halophyten I 441; II 846, 935.
 Hamamelitannin II 584.
 Haptophore Gruppe I 87.
 Harmalarot II 620.
 Harmalin II 292.
 Harmin II 292.
 Harmol II 292.
 Harnindikan II 361.
 Harnsäure, Bildung durch Oxydasen II 479.
 Harnsäure, Spaltung durch Bakterien II 108; durch Enzyme II 109.
 Harnstoff II 923.
 — Bildung aus Eiweiß II 29.
 — Gärung II 106.
 — Vorkommen in Pflanzen II 95.
 — Spaltung durch Pilzfermente II 95.
 — Synthese I 15.
 Harzalkohole II 688.
 Harzbildung II 629.
 Harzfluß II 631.
 Harzgänge II 628.
 Harzsäuren II 691.
 Harzsubstanzen II 686.
 Hautdrüsen II 627.
 Hautschicht des Plasma I 35.
 Hederagerbsäure II 576.
 Hederin II 606.
 Hederasäure II 606.
 Hefe, Aschenstoffsversorgung II 723.
 — Autolyse II 83.
 — Dextrinverarbeitung I 286.

- Hefe, Eiweißstoffe II 76.
 — Erespins II 84.
 — Fettgehalt I 145.
 — Fettspaltung I 146.
 — Gärung I 249.
 — Glykogen I 236.
 — Glycerinbildung I 146.
 — Gummi I 508.
 — Invertase I 276.
 — Lecithin I 162.
 — Nuklein II 77.
 — nukleinsäure II 67.
 — Oxalsäureverarbeitung II 423.
 — Phytosterin I 171.
 — Preßsaft I 235.
 — Stickstoffversorgung II 100.
 — Zellmembran I 508.
 Hchnersche Zahl I 110.
 Helenin II 624.
 Helianthin I 366.
 Helianthsäure II 576.
 Helicin II 550.
 Helichrysin II 548.
 Heliotropin II 553.
 Helleborein II 602.
 Helleborin II 602.
 Helvellsäure II 500.
 Hemiagglutinin I 93.
 Hemicellulosen I 328, 524, 536.
 Hemiindigotin II 362.
 Hemipepton II 43.
 Hemiterpene II 659.
 Hemlockrindengerbsäure II 574.
 Hentriakontan II 638.
 Heptan II 638.
 Heptite I 213.
 Heptoglukonsäure II 258.
 Heptosen I 193.
 Herabolresen II 691.
 Herapathit II 325.
 Herniarin II 562.
 Hesperidin II 546.
 Hesperitin II 546.
 Hesperitinsäure II 546.
 Hesses Cholesterinprobe I 164.
 Heteroalburnose II 40.
 Heteroxanthin II 250.
 Heufiebertoxin I 91.
 Heveen II 710.
 Hexadekan II 638.
 Hexaoxystearinsäure I 112.
 Hexonbasen II 28.
 Hexosen I 197.
 — Bildung in der CO₂-Assimilation I 500.
 — Verarbeitung durch Pilze und Bakterien I 243.
 Hexylalkohol II 638.
 Heyncsäure II 620.
 Hippursäure II 18, 434.
 — bakterielle Spaltung II 109.
 Hirschsohns Cholesterinprobe I 164.
 — Cincolreaktion II 681.
 Hirsölsäure I 116.
 Histidin II 28, 29, 179.
 Histon II 61.
 Holz I 561.
 Holz, Aldehydreaktionen I 568.
 — Aschengehalt I 571.
 — Farbenreaktionen mit aromatischen Basen I 568; mit Phenolen I 567.
 — Farbstoffe I 571.
 — Gerbstoffe II 584.
 — gummi I 523, 543, 564.
 — körper, Mineralstoffe II 761.
 — Methoxylbestimmung I 570.
 Homochelidonin II 345.
 Homocinchonin II 325.
 Homococain II 290.
 Homotleminglin II 547.
 Homofluoresceinprobe v. Schwarz II 508.
 Homogentisinsäure II 183, 462, 478.
 Homoparacopaivasäure II 696.
 Homoprotocatechusäure II, 565.
 Homopterocarpin II 525.
 Homotyrosin II 199.
 Homovitamin II 520.
 Honigtau I 408.
 Hopein II 283.
 Hopfenbittersäure II 698.
 Hopfengerbsäure II 586.
 Hordein II 152.
 Humin I 226.
 Huminsäure I 266.
 Huminstoffe I 226.
 — der Ackererde I 228.
 — Verarbeitung durch Pilze I 305.
 Humussäuren I 228; II 923.
 Humussammler II 807.
 Humusstickstoff, Ausnützung durch Mikroben II 99; durch Wurzeln II 221.
 Humustheorie I 15, 414; II 835.
 Humulen II 684.
 Humulon II 698.
 Hungerzustand und Atmung II 403.
 Hurin II 708.
 Hyacanthin II 621.
 Hyalogen I 516.
 Hyaloplasma I 34.
 Hydathoden II 809.
 Hydrangin II 605.
 Hydrastin II 335.
 Hydrazin II 914.
 Hydrisalizarin II 536.
 Hydrocellulose I 526, 527.
 Hydrochinidin II 322, 326.
 Hydrochinin II 322, 326.
 Hydrochinon II 542, 543, 569, 925.
 Hydrochinonessigsäure II 462.
 Hydrocinchonidin II 324.
 Hydrocotarnin II 319, 351.
 Hydrocotoin II 556.
 Hydrogele, Eintrocknen I 25.
 — Quellung I 33.
 Hydrogenasen II 487.
 Hydrojuglon II 594.
 Hydrojuglonglukosid II 594.
 Hydrokarotin I 170, 173.
 Hydrocymarsäure II 20, 559.
 Hydroparacumarsäure I 91.
 Hydrophenoketon II 538.
 Hydrosole I 25.
 Hydroxylamin II 914.

- Hydroxylapachol II 594.
 Hydroxylierung bei Oxydationen II 476.
 Hydroziintsäure II 19.
 Hygrin II 288, 290.
 Hygrinsäure II 291.
 Hymatomelansäuren I 227.
 Hymenodietyonin II 331.
 Hyoscin II 304, 308.
 Hyoscipikrin II 611.
 Hyoscyamin II 304, 316, 970.
 Hypericumrot I 475.
 Hypochlorin I 451.
 Hypogaeasäure I 107.
 Hypophorin II 605.
 Hypoquebrachin II 300.
 Hypoxanthin II 70, 179, 194, 251.
 Hypoxanthinoxidase II 953.
 Hystazarin II 536.
 Hysteresis I 31.
 Jaborandi II 292.
 Jaborandin II 292.
 Jaborin II 292.
 Jacarandin II 526.
 Jalapin II 610.
 Jalapinsäure II 610.
 Jambosin II 297.
 Japakonitii II 338.
 Japantalge I 181.
 Japanwachs I 181.
 Jasmal II 645.
 Jasmon II 645.
 Javanin II 326.
 Ibogin II 301.
 Ibotin II 607.
 Icacin I 171.
 Icmadophilasäure II 510.
 Idioblastäre Stoffwechselerendprodukte II 626.
 Idit II 958.
 Jervasäure II 281.
 Jervin II 281.
 Igasurin II 318.
 Igasursäure II 318.
 Ignatiushohnen II 318.
 Illicen I 186; II 621.
 Illicylalkohol I 186.
 Illoxanthin II 526.
 Illurinsäure II 696.
 Imbricansäure II 511.
 Immunität gegen Gifte II 899, 928.
 Imperatorin II 622.
 Imperialin II 281.
 Inaktose I 221.
 Indemulsin II 365.
 Indigbraun II 368.
 Indiglucon II 361, 363.
 Indigkarmin II 366, 367.
 Indiglein II 368.
 Indigogärung II 366.
 Indigosynthese II 366.
 Indigotin II 361, 508.
 Indigrot II 368.
 Indigweiß II 361.
 Indikan II 361, 363, 706, 971.
 Indikanpflanzen II 364.
 Indirubin II 362, 363, 368.
 Indischgelb II 513.
 Indogen II 367.
 Indol II 24, 91, 92, 272, 359.
 — Bildung durch Mikroben II 92.
 — in Blüten II 360.
 Indolderivate in Pflanzen II 358.
 Indophenolprobe auf Oxydasen (Spitzer) II 468.
 Indoxyl II 362.
 Indoxylase II 365.
 Indoxylglukosid II 363.
 Indoxylsulfonsäure II 361.
 Infektion mit Knöllchenmikroben II 142.
 Inkrusten der Zellohaut I 523, 561.
 Inolonsäure II 499.
 Inosinsäure II 567.
 Inosit II 567, 742.
 Insektivore Pflanzen, Aschenstoffversorgung II 808.
 — Stickstoffresorption II 222.
 Intrazelluläre Fermente I 67.
 Intramolekulare Atmung II 369, 455, 493.
 Intramolekulare Atmung, Wirkung chemischer Reize II 887.
 Intrapermeabilität I 41.
 Inulase I 289, 374.
 Inulin I 366.
 Inulin I 363, 379, 401.
 — Nachweis und Darstellung I 364.
 — Resorption in Knollen I 374.
 — Spaltung durch Pilze I 289.
 Inuloid I 374.
 Inulose I 366.
 Invertase I 221, 274, 362, 407.
 — bei Bakterien I 275.
 — in Früchten II 451.
 — bei Hefe I 276.
 — in Laubblättern I 391.
 — in Pollen I 393.
 — in Rhizomen I 375.
 — bei der Samenkeimung I 333.
 Invertin I 221, 274; II 453.
 — s. Invertase.
 Invertzucker in Früchten II 451.
 Involutionenformen II 930.
 Jod bei Algen II 821.
 — allgemeine Verbreitung II 868.
 Jodeiweiß II 37.
 Jodgorgosäure II 967.
 Jodnachweis II 821.
 — im Zellkern II 869.
 Jodoformprobe von Lieben I 250.
 Jodospoung II 822.
 Jodprobe von Sachs I 383.
 Jodstärke I 315.
 Jodtrichlorid II 917.
 Jodverbindungen, Reizwirkung II 916.
 Jodzähl der Fette I 111.
 Johannesin II 294.
 Ionen, Aufnahme I 49.
 — Chemische Reize durch II 949.
 Ionenmischungen, physiologische Bedeutung II 906.
 Ionenreaktionen in der Zelle I 48.

- Ionon II 647, 656.
 Ipecacuanha II 332, 557.
 Ipecacuanhasäure II 624.
 Ipomoein II 610.
 Iretol II 555.
 Iridin II 555.
 Iridinsäure II 555.
 Iridol II 555.
 Irigenin II 555.
 Irisin I 366.
 Iron II 647.
 Isalizarin II 536.
 Isäthionsäure, Aufnahme II 864.
 Isansäure I 108.
 Isatan II 363.
 Isatase II 365.
 Isatin II 366.
 Isatoeyanin II 363.
 Isoalstonin II 957.
 Isoborncol II 672.
 Isobryopogonsäure II 510.
 Isobuttersäure I 106; II 443, 492, 639.
 Isobutylenglykol I 253.
 Isobutyllessigsäure I 106.
 Isocetinsäure I 106.
 Isochinolin II 262.
 Isochinolinderivate in Pflanzen II 333.
 Isocholesterin I 163.
 Isocorybulbin II 344.
 Isodulcit I 210.
 Isoelemensäuren II 697.
 Isoelemisäuren II 697.
 Isoenodin II 531.
 Isoephedrin II 279.
 Isoferulasäure II 546.
 Isohesperidin II 547.
 Isolaktose I 79, 219.
 Isoleucin II 21, 193.
 Isolichenin I 515.
 Isolindolensäure I 107.
 Isolimusinsäure I 112.
 Isomaltose I 218, 322, 350.
 — Verarbeitung durch Hefe I 280.
 Isomerie und physiolog. Wirkung I 295.
 Isomethylpelletierin II 296.
 Isopelletierin II 296.
 Isopilocarpin II 292.
 Isophloridzin II 546.
 Isophloroglucin II 548.
 Isopren II 683, 710.
 Isopulegol II 656.
 Isopyroin II 336.
 Isorhamnetin II 518.
 Isorrhodose I 211; II 610.
 Isotrachylsäure II 695.
 Isovaleriansäure I 106; II 443.
 Isovanillin II 546, 552.
 Isoxylinensäure II 500.
 Juglansin II 149.
 Juglon II 593.
 Jungmannsche Reaktion II 543.
 Juroresen II 691.
 Jurubebin II 308.

K
 Kadinen II 683.
 Kadmiumwirkung II 909.
 Kämpferid II 522.
 Kämpferol II 522.
 Kaffeegerbsäure II 561.
 Kaffeesäure II 561.
 Karinwirkung II 926.
 Kalisalze, Aufnahme II 843.
 — Düngung mit K. II 844.
 — im Holz II 764.
 — in Laubblättern II 790.
 — Mangel II 845.
 — Nachweis und Bestimmung II 878.
 — in Rinden II 776.
 — in Samen II 738.
 Kaliumoxalat II 420.
 Kaliumphosphat in Wurzelabscheidungen II 874.
 Kalk, Ablagerung im Kernholz II 767.
 —-algen II 822.
 — Aufnahme a. d. Boden II 847.
 — Bestimmung II 879.
 — Beziehung zu Magnesia II 850.
 —-cyanamid, bakterielle Zersetzung II 968.
 —-drüsen II 808.
 —-düngung II 849.
 —-faktor (O. Loew) II 797, 850.
 —-flechten II 711, 732; deren Fettgehalt I 149.
 — Giftwirkungen II 909.
 — in Holz II 766.
 —-hunger II 848.
 —-inkrustation I 421; II 812.
 — in Laubblättern II 793.
 —-mangel II 751, 793.
 —-oxalattaschen II 418.
 —-proteinverbindungen II 851.
 — in Rinden II 777.
 — in Samen II 738.
 —-sinterbildung durch Algen II 819.
 Kamala II 621.
 Kampfer II 671, 672, 927.
 Kampferol II 673.
 Kampfersäure II 674.
 Karabin II 608.
 Karakin II 605.
 Karbide und Cyanidsynthese II 132.
 Karbolsäure II 541, 924.
 Karboxylasen I 69.
 Karnaubawachs I 184.
 Karoten I 173.
 Karotin I 172, 450, 458, 465, 466—470, 480, 483, 484; II 957.
 — bei Algen I 178, 478.
 — Bestimmung I 175.
 — in Blüten I 176.
 — in Früchten und Samen I 177.
 — Kristalle I 173, 174.
 — bei Pilzen und Bakterien I 179.
 — Reaktionen I 175.
 Karotinine I 174.
 Kartoffel, Stärkebildung I 376.
 — Süßwerden I 371.
 Kascensäure II 26.
 Kasein II 60.
 Kaseinsäure II 26.
 Kastaniengerbsäure II 575.

- Katabolitische Plasmawirkungen II 365.
 Katalase II 473, 971.
 Katalysatoren I 55.
 — der Zelle I 64.
 Katalysen I 55; II 952.
 — Hemmungen I 62.
 — mittelbare I 60.
 — periodische II 952.
 — positive und negative I 57.
 — reine I 60.
 — Vergiftung I 62.
 — Zwischenprodukte I 60.
 Kataphorese II 27.
 Katblätter II 295.
 Katechin II 573, 584.
 Katechugersäure II 573.
 Kaulosterin I 169.
 Kaurinolsäure II 695.
 Kaurinsäure II 695.
 Kaurolsäure II 695.
 Kaunolsäure II 695.
 Kauroresen II 690.
 Kautschin II 710.
 Kautschuk II 709, 972.
 Kawaalkaloid II 283.
 Kawaharz II 698.
 Keimkraft, Dauer I 46.
 Keimung, Aschenstoffresorption II 748.
 — Atmung II 389.
 — Einfluß von Salzen II 900.
 — chemische Reizwirkungen II 894.
 Kellin II 606.
 Kernholz, Aschenstoffe II 762.
 — Farbstoffe II 584.
 Kernteilung und chemische Reize II 891.
 Kessylalkohol II 685.
 Ketohexosen I 207.
 Ketopentosen I 197.
 Kieselfluorwasserstoffsäure II 869, 917.
 Kieselkörper I 560; II 773.
 Kieselpanzer (Diatomeen) I 517.
 Kieselssäure, Ablagerung bei Algen II 821.
 — Aufnahme II 864.
 — biologische Bedeutung II 865, 918.
 — in Blättern II 805.
 — im Holz II 772.
 — in Rinden II 780.
 — in Samen II 744.
 — in Zellhäuten I 560.
 Kieselinterbildung durch Algen II 819.
 Kinase I 82; II 85.
 Kino II 573.
 Kinogersäure II 573.
 Kinoin II 573.
 Klatschrosensäure I 475.
 Kleber II 2, 61, 150, 969.
 Kleberferment II 151.
 Kleberkasein II 150.
 Klebermehl II 146.
 Kleberzellen II 152.
 Kleesäure II 417.
 Kluges Aloinprobe II 533.
 Knoblauchöl II 239.
 Knöllchen der Leguminosenwurzeln II 135.
 Knollen, Atmung II 386.
 Knospen, Reserveproteide II 197.
 Koagulation I 28.
 Koaguline I 93.
 Kobalt, Reizwirkungen II 910.
 — Vorkommen II 770, 856.
 Köttsdorfersche Zahl I 110.
 Koffein II 241.
 — Bestimmung II 244.
 — Nachweis II 243.
 — physiologische Rolle II 247.
 — Reizwirkungen II 924.
 Kohlenhydrate I 217.
 — in Baumstämmen I 377.
 Kohlenhydratenzyme I 68.
 Kohlenhydratgruppen des Eiweiß II 34.
 Kohlenoxyd I 424, 428; II 918.
 Kohlensäureabspaltung durch Enzyme II 90.
 Kohlensäure und Atmung II 403.
 — Ausscheidung durch Wurzeln II 872.
 — Giftwirkung II 918.
 — Lösende Wirkung auf Mineralien II 871.
 — der Luft I 415.
 — als Pflanzennahrung I 412.
 — Reduktion I 504.
 Kohlensäureassimilation bei Bakterien I 413, 486.
 — chemische Reizwirkungen I 443; II 889, 963.
 — chemischer Vorgang I 499; II 964.
 — im Chlorophyllkorn I 409.
 — Energieausnützung I 497.
 — Energiekurve I 496.
 — Enzymwirkungen I 492.
 — Gaswechsel I 415.
 — Kohlensäurekonzentration I 429.
 — Lichteinfluß I 432.
 — Lichtfarbe I 436.
 — Quantitative Verhältnisse I 497.
 — Salzgehalt des Mediums I 440.
 — Sauerstofftension I 431.
 — Temperatur I 438.
 — Verhältnis $\text{CO}_2 : \text{O}_2$ I 424.
 — Wassergehalt I 439.
 — Wasserströmung I 442.
 Kohlenstoffverbindungen, cyklische omni-
 zelluläre II 537.
 — vitale Reduktion II 488.
 — in der Luft II 961.
 — als Wachstumsreize II 918.
 Kohlenwasserstoffe, Assimilierbarkeit I 429.
 — Produktion I 424.
 Kolaenzym II 243.
 Kolaglykosid II 243.
 Kolanin II 243.
 Kolarot II 243.
 Kolloide I 24, II 951.
 — elektrische Ladung I 28.
 — gegenseitige Fällung I 30.
 Komplemente I 89.
 Komplementophile Gruppen I 89.
 Konfiguration, sterische I 193.
 Kontaktsubstanzen I 56.
 Kontaktwirkungen I 56.
 Kopalresen II 691.
 Kork, Mikrochemie I 575.

- Korksäure I 572.
 Korrosion von Gestein durch Algen II 822.
 — durch Wurzeln II 871.
 Kosidin II 619.
 Kosin II 619.
 Kosotoxin I 91; II 620.
 Krapp II 534.
 Kresole II 91, 542, 924.
 Kristallalban II 708.
 Kristalloide (Grahams) I 24.
 Kristalloide (Eiweiß) II 4.
 Kristallsand II 419.
 Kritische Konzentration II 883.
 Krotin I 91.
 Kupfer, Eiweißverbindungen II 857.
 — Giftwirkung II 910.
 — in Holz II 770.
 — in Laubblättern II 801.
 — Nachweis II 857.
 — in Rinden II 778.
 — in Samen II 745.
 — Verbreitung II 856.
 Kyanophyll I 450, 480.
 Kynurenensäure II 24, 273, 966.
 Kynurin II 273.
 Kypoptsäuren II 967.

 Labarraquesche Flüssigkeit I 528.
 Labenzyme II 49, 86, 168, 704.
 Lackierte Blätter I 182; II 627.
 Lactarsäure I 147; II 711.
 Lactolase II 953, 960.
 Lactucerin II 707.
 Lactucerol I 170; II 707.
 Lactucin II 707.
 Lactucol II 707.
 Lactucon II 707.
 Lactucopikrin II 707.
 Lärchenmanna I 408.
 Lävulin I 365, 374.
 Lävulin I 325, 359.
 Lävulin I 367, 538.
 Lävulin I 358, 366, 380.
 — β -Lävulin I 325, 334.
 Lävulinsäure II 68.
 Lävulomannan I 328.
 Lävulose I 207.
 Lafons Reaktion II 595, 611.
 Lakkase II 471, 478, 480.
 Lakkol II 480.
 Lakmoid II 508.
 Lakmus II 508.
 Laktacidase II 953, 960.
 Laktase I 281.
 Laktonitril II 923.
 Laktosin I 363.
 Laminariaschleim I 402, 519.
 Laminarin I 519.
 Laminarsäure I 519.
 Lanthansäure II 620.
 Lanthanin II 302.
 Lanthanwirkung II 909.
 Lanthopin II 352.
 Lapachonon II 594.
 Lapachosäure II 594.
 Lapathin II 529.

 Lapodin II 531.
 Lappakonitin II 338.
 Laricin II 553.
 Laricinolsäure II 695.
 Lariciresinol II 690.
 Laricopininsäure II 694.
 Laricopinonsäure II 694.
 Larinolsäure II 695.
 Larixinsäure II 617.
 Larixresen II 690.
 Laserol II 622.
 Laserpitin II 622.
 Latebrid II 511.
 Laubblätter, Aschenstoffsekretion II 808.
 — Bau und Lichteinfluß I 435.
 — Eisengehalt II 799.
 — Eiweißstoffe II 204.
 — Eiweißsynthese II 204.
 — Funktion, historisches I 411.
 — Gerbstoff II 589.
 — Herbstfarbstoff I 467.
 — herbstliche Entleerung I 392.
 — Kaligehalt II 790.
 — Kalk II 793.
 — Kieselsäure II 805.
 — Kohlenhydrate I 382.
 — Kohlensäureaufnahme I 418.
 — Magnesia II 796.
 — Mineralstoffresorption II 807.
 — Natron II 793.
 — Phosphorsäure II 801.
 — Schwefelverbindungen II 804.
 — Spektrum I 455.
 — Stärkebildung I 382.
 — Stärkeentleerung I 391.
 — Tonerde II 799.
 — Winterfärbung I 468.
 Laubknospen, Kohlenhydrate I 381.
 Lauchöle II 232, 238.
 Laudanidin II 349.
 Laudanin II 349.
 Laudanosin II 348.
 Laugen, Giftwirkung II 904.
 Laurinaldehyd II 639.
 Laurinsäure I 106.
 Laurocerasin II 253.
 Laurotetanin II 342.
 „Lebendes Eiweiß“ II 5.
 Lecanorsäure II 507.
 Lecanorylerythrit II 509.
 Lecasterinsäure II 506.
 Lecidol II 511.
 Lecidsäure II 511.
 Lecithalbumin I 153; II 5.
 Lecithane I 152.
 Lecithine I 152, 451; II 181, 956.
 — Bestimmung I 157.
 — in Blättern I 160.
 — in Keimlingen I 159.
 — in Pilzen und Bakterien I 161.
 — in Pollen I 161.
 — in Samen I 156.
 — in Wurzeln I 160.
 Lecithoproteine I 153, 486.
 Lecoïn II 607.
 Leditannsäure II 576.

- Ledol II 685.
 Ledumkampfer II 685.
 Legalsche Probe (Indol) II 92.
 Legumin II 60, 145, 149.
 Leguminosen, Stickstofffixierung II 134.
 Leimsäure II 967.
 Leinölsäure I 107.
 Leiphaemin II 511.
 Leitfähigkeit, elektrische von Pflanzensaften I 49.
 Lemongrass II 652.
 Lenticellen als Atmungswege II 377.
 Lepranthasäure II 511.
 Lepranthin II 511.
 Leprarin II 511.
 Leprarsäure II 511.
 Leptandrin II 604.
 Leptomin II 470, 705.
 Leptotrichumsäure II 615.
 Leucein II 27.
 Leuchtende Pflanzen II 408.
 Leucin II 21, 80, 172, 193, 198.
 Leucinimid II 22.
 Leukoglykodrin II 602.
 Leukol II 261.
 Leukomaine I 83.
 Leukophyll I 465.
 Leukosin I 465.
 Lenkotin II 556.
 Levan I 272.
 Licareol II 654.
 Licarhodol II 653.
 Lichenin I 514; II 965.
 Lichesterinsäure II 509.
 Licht und Atmung II 399.
 —entwicklung durch Pflanzen II 408.
 —farbe und CO_2 -Assimilation I 436.
 —in tiefem Wasser I 438.
 Liebermanns Cholestolprobe I 164.
 —Eiweißreaktion I 24.
 —Phenolreaktion II 541.
 Lignin I 529, 530, 561.
 —im Kork I 574.
 Ligninkörper in Gallen II 587.
 Ligninreaktionen II 552, 965.
 —bei Farnen I 522.
 —bei Pilzen I 516.
 Ligninsäuren I 566.
 Lignocerinsäure I 106.
 Lignose I 561.
 Ligustrin II 554.
 Lilacin II 554.
 Limen II 684.
 Limettin II 564, 620.
 Limonen II 659, 662, 710.
 Limonin II 547, 620.
 Linalool II 653, 668.
 Linamarin II 259.
 Linin (Plasmabestandteil) I 23.
 —(Glykosid) II 695, 972.
 Linolensäure I 107.
 Linolsäure I 107.
 Linoxyn I 109.
 Lintusinsäure I 112.
 Lipasen bei Pilzen I 148.
 —in keimendem Samen I 129.
 Lipasen, Wirkungsweise I 130; II 955.
 Lipochrome I 172.
 Lipocyanreaktion I 180.
 Liporrhodine I 174, 180.
 Lipoxanthine I 174, 180.
 Lippmann-Phänomen I 29.
 Lithium, Aufnahme II 843.
 —Vorkommen in Pflanzen II 846.
 Lobarsäure II 507.
 Lobelin II 315.
 Loganin II 607.
 Logoshefe I 251.
 Lokain II 516.
 Lokansäure II 516.
 Lokao II 516.
 Lokaonsäure II 516.
 Lokaose II 516.
 Lophophorin II 296.
 Lotase II 258, 526.
 Lotoflavin II 258, 525.
 Loturidin II 299.
 Loturin II 299.
 Lotusin II 258, 526.
 Lotusinsäure II 258.
 Loxopterygin II 295.
 Luciferase II 410.
 Ludwigsches Phänomen I 47.
 Luft, komprimierte, Wirkungen II 390.
 Lupanin II 286, 970.
 Lupeol I 168; II 957.
 Lupeose I 226.
 Lupinin I 286, 604.
 Lupulinsäure II 698.
 Luridocholin I 161.
 Luridussäure II 498.
 Luteolin II 520.
 Luteolinmethylester II 521.
 Lychnidin II 597.
 Lycin I 154.
 Lycopin II 957.
 Lycopodin II 278.
 Lycopodiumölsäure I 151.
 Lycorin II 281.
 Lykakonitin II 338.
 Lysatinin II 27.
 Lysin II 27, 179.
 Lyxose I 209.
 Mächs Cholesterinreaktion I 164.
 Macisfarbstoff I 178.
 Macleyin II 344, 606.
 Maclurin II 522, 556.
 Mäules Permanganatreaktion bei Holz I 567.
 Magnesia, Bestimmung II 879.
 —in Blättern II 796.
 —in Holz II 768.
 —Oxalat II 420.
 —in Rinden II 777.
 —in Samen II 739.
 Magnolin II 602.
 Maisin II 152.
 Malatgärung I 302.
 Maleinsäure II 435, 923.
 Mallein I 84.
 Mallotoxin II 621.

- Maltol II 617, 925.
 Maltase I 223, 279, 333, 348, 353, 390.
 Maltodextrin I 351.
 Maltoglukase I 279.
 Maltose I 223, 390.
 Maltosecyanhydrin II 259.
 — Verarbeitung durch Pilze und Bakterien I 279.
 — bei Samenkeimung I 333.
 — bei Stärkabbau I 322.
 Manacein II 308.
 Manacin II 308.
 Mandelins Alkaloidreagens II 276.
 Mandelsäure II 252.
 Mandelsäurenitrilglukosid II 253.
 Mandragorin II 308.
 Mangan, Aufnahme II 854.
 — bakterien II 722.
 — Bestimmung II 879.
 — in Holz II 770.
 — in Laubblättern II 801.
 — Nachweis II 855.
 — und Oxydasen II 471.
 — Reizwirkung II 729, 910.
 — in Rinden II 778.
 — in Samen II 745.
 Mangrovegerbsäure II 575.
 Mangostin II 526.
 Mankopalsäure II 695.
 Mankopalsäure II 695.
 Mannan I 206, 325, 328, 355, 370, 513; II 965.
 Manneotetrose I 226, 363.
 Mannin I 514.
 Manninotriose I 225.
 Mannit I 212, 360, 377, 401; II 452, 453.
 — krankheit des Weines I 213.
 — bei Pilzen I 229.
 — Verarbeitung durch Pilze I 241.
 Mannitose I 192.
 Mannogalaktan I 328, 355.
 Mannose I 205, 327, 380.
 Mannosocellulose I 537.
 Maquennes Reaktion I 541.
 Marennin I 482.
 Margarinsäure I 106; II 955.
 Marquissches Alkaloidreagens II 276.
 Marrubin II 611.
 Maté II 552.
 Matezit II 568, 706.
 Matikoäther II 642.
 Matricariakampfer II 673.
 Matrin II 286.
 Maumenés Probe I 104.
 Maysin I 152.
 Medicagol I 187.
 Mekonidin II 352.
 Mekonin II 350, 705.
 Mekonsäure II 270, 512, 705.
 Melampyrit I 212.
 Melanthin II 597.
 Melezitose I 224, 408.
 Melbiose I 224.
 — Verarbeitung durch Hefe I 281.
 Melilotsäure II 559.
 Melinophyll I 482.
 Melissylalkohol I 184, 185.
 Melitose I 223.
 Melitriose I 362.
 Membranin I 508.
 Membranschleime I 580.
 Menispermin II 341.
 Menispin II 341.
 Menthen II 679.
 Menthol II 680.
 Menthon II 679.
 Menthonensäure II 679.
 Menyanthin II 607.
 Menyanthol II 607.
 Mercerisierte Baumwolle I 527.
 Mercurialin I 161.
 Merkaptursäuren II 32.
 Merogonie II 940.
 Mesamylin I 327.
 Mesonitrophilie I 130.
 Mesoporphyrin I 462.
 Mesoweinsäure II 433.
 Metacellulose I 509.
 Metacholestol I 166.
 Metacopaivasäure I 696.
 Metalle, Giftwirkungen II 905.
 — Kolloidlösungen I 25.
 Metapektinsäure I 538, 547.
 Metaraban I 538.
 Metarabinsäure I 521, 565.
 Methakrylsäure II 639.
 Methangärung I 291.
 Methose I 191.
 Methoxyanthrachinoncarbonsäure II 532.
 Methoxyparacumarsäure II 559.
 Methoxyzimsäuremethylester II 648.
 Methyläskuletin II 564, 623.
 Methyläthyllessigsäure II 639.
 Methylal I 504, 505.
 Methylalkohol II 638.
 Methylamin I 161; II 278.
 Methylanthranilsäure II 649.
 Methylarbutin II 543.
 Methylchavicol II 642.
 Methyleocain II 288, 290.
 Methyleouin II 298.
 Methyleyanid II 919.
 Methylenodiglykosid II 530.
 Methylenfluorid II 920.
 Methylenitan I 191.
 Methyleugenol II 643.
 Methylfurfural I 210, 519, 528, 541; II 965.
 Methylglukoside I 215.
 Methylgranatonin II 297.
 Methylgrün II 926.
 Methylheptenon II 657.
 Methylheptylcarbinol II 638.
 Methylheptylketon II 640.
 Methylhydrazin II 914.
 Methylhydrochinon II 543.
 Methylimidazol II 958.
 Methylinosit I 408, II 568, 706.
 Methylisochryszazin II 533.
 Methylkrotonsäure I 107.
 Methylmerkaptan II 33, 93.

- Methylnonylcarbinol II 638.
 Methylnonylketon II 640.
 Methylpellerierin II 296.
 Methylpentosane I 541; II 965.
 Methylpentosen I 197, 209.
 Methylpurpuroxanthin II 535.
 Methylsalicylat II 557.
 Methyltyrosin II 585.
 Methylviolett II 926.
 Methylxanthin II 250.
 Methysticin II 565.
 Metinulin I 365.
 Mezkalin I 296.
 Mikroaërophile Bakterien II 130.
 Mikrobiologie, Begründung I 17.
 Mikrospektrum I 437.
 Milchröhren II 699.
 Milchsäfte II 698.
 — angebliches Leuchten II 409.
 — Physiologie II 700.
 Milchsäure I 264; II 440.
 Milchsäurebildung bei der Alkoholgärung I 254.
 Milchsäuregärung I 263; II 960.
 Milchsäuregärung, chem. Reize II 887.
 Milchzuckerhefen I 282.
 Milchzuckerverarbeitung I 281.
 Millons Reaktion II 20.
 — — bei Zellhäuten I 558.
 Mineralsalze und Atmung II 404.
 — Methodisches II 877.
 — bei Pilzen II 712.
 Mischungsprozesse in der Zelle I 48.
 Mizellarlösungen I 34.
 Mkomavin II 620.
 Mochylalkohol I 186.
 Mörners Tyrosinprobe II 20.
 Mohlersches Reagens II 432.
 Molybdän II 858, 912.
 Molischsche Reaktion I 202; II 34.
 Monoaminostickstoff II 15.
 Monesin II 600.
 Monotone Stärkekörner I 311.
 Moose, Atmung II 387.
 — Eiweißstoffwechsel II 227.
 — Fettgehalt I 150.
 — Gerbstoffe II 580.
 — Mineralstoffwechsel II 814.
 — Mykorrhiza II 127.
 — Zellhaut I 521; Farbstoffe derselben I 472.
 Moosstärke I 514.
 Moradein II 332.
 Moradin II 564.
 Morindin II 532.
 Morindon II 532.
 Morin II 521.
 Moringersäure II 522.
 Morphin II 260, 353, 927.
 Morphingruppe II 352.
 Morphinoxydation im Stoffwechsel II 463.
 Morphinreaktionen II 354.
 Morphithetin II 357.
 Morphol II 355.
 Morpholin II 356.
 Morrenin II 301.
 Morrenol II 623.
 Moschatin II 315.
 Mucedin II 150.
 Mucin II 62, 190.
 — aus Kleber II 150.
 Mucorgärung II 959.
 Mucorin II 80.
 Mucosa I 580.
 Multirotation I 200.
 Munjistin II 535.
 Murexidprobe II 73, 244.
 Murrayin II 547.
 Murrayetin II 547.
 Musawachs I 185.
 Musculamin II 29.
 Muskarin I 162.
 Mycetid I 237.
 Mycin I 510.
 Myelinformen I 153.
 Mydatoxin II 90.
 Mydin II 90.
 Mykodextrin I 237.
 Mykoinulin I 237.
 Mykoplasma II 138.
 Mykoporphyrin II 498.
 Mykoprotein II 74.
 Mykorrhiza II 125, 221, 228, 395.
 — Beziehung zur Aschenstoffaufnahme II 837.
 Mykose I 222, 231.
 Mykosin I 511.
 Mykozymase I 89.
 Myoktonin II 338.
 Myreen II 652, 710.
 Myrcenol II 652.
 Myricetin II 520.
 Myricylalkohol I 184, 185.
 Myriocarpin II 315, 624.
 Myriogynesäure II 624.
 Myriophyllin II 591.
 Myristicin II 644.
 Myristicinsäure II 649.
 Myristinsäure I 106.
 Myrobalanen II 574, 586.
 Myronsäure II 235.
 Myrosin II 233.
 Myroxol II 689.
 Myrrhasen II 691.
 Myrticolorin II 517.
 Myxomyceten, Aschenstoffe II 714.
 — Stickstoffversorgung II 100.
 — Zellmembranen I 507.
 Nachreife I 358.
 Nährsalzlösung zu Wasserkulturen II 839.
 Nährstoffbegriff II 883.
 Naudinin II 341.
 Nanismus II 935.
 Naphthalin II 641, 926.
 Naphthalinderivate II 593.
 Naphthol II 926.
 Naphtholsulfosäure II 926.
 Narcein II 349, 351.
 Naregamin II 294.
 Naringenin II 547.
 Naringeninsäure II 547.

Naringin II 547, 559.
 Narkosewirkung II 890, 893.
 — und Atmung II 401.
 Narkotin II 349.
 Nataloin II 532.
 Natron, Aufnahme II 845.
 — in Blättern II 793.
 — in Holz II 765.
 — in Rinden II 776.
 — in Samen II 738.
 Natriumfluorid II 917.
 Natriumoxalat II 420.
 Natriumsulfat II 915.
 Nebenreaktionen I 54.
 Nectriarot I 516.
 Nectriin I 180.
 Nekrophobie II 950.
 Nektarsekretion I 405.
 Nelkensäure II 642.
 Nelumbin II 334.
 Neodymwirkung II 909.
 Nepalin II 531.
 Nephtrin II 507.
 Nephromin II 507.
 Nepodin II 531.
 Neriantin II 608.
 Neriin II 608.
 Neriodorein II 608.
 Neriodorin II 608.
 Nerol II 654.
 Neuberg-Rauchwergersche Cholesterin-
 probe II 956.
 Neumanns Säuremischung II 880.
 Neurin I 154, 156.
 Neutralfett I 103.
 Nichtleiter I 50.
 Nickel, Reizwirkung II 910.
 — Vorkommen II 770, 856.
 Nigellin II 336.
 Nigrine II 534.
 Nikotin II 303.
 Nikotellin II 304.
 Nikotianin II 304.
 Nikotinin II 304.
 Nikotin II 283, 302, 928.
 Nikotinsäure II 303.
 Nikoulin II 288.
 Nitrase I 69; II 117.
 Nitragin II 143.
 Nitrate, Aufnahme durch die Wurzeln
 II 215.
 — Bestimmung II 121, 219.
 — Bildung II 218.
 — und Eiweißsynthese II 206.
 — Gärung II 109, 111.
 — Nachweis II 207.
 — Reaktionen II 121.
 — Reduktionen II 109, 207.
 — Vorkommen II 217.
 — Zersetzung II 219.
 Nitrifikation II 117.
 — Mikroben I 297; II 720.
 — organischer Stoffe II 122.
 Nitrile II 259.
 Nitrilglukoside II 252.
 Nitrite, bakterielle Bildung II 110.

Nitrite, Bildung durch Enzyme II 116.
 — Giftwirkungen II 914.
 — Nachweis II 121.
 — Vorkommen in Pflanzen II 208, 475.
 — Reaktionen II 110.
 Nitrocellulose I 525.
 Nitroeiweiß II 36.
 Nitrophenole II 925.
 Nitroprussidnatrium II 920.
 Nitrosoindolprobe II 111.
 Nitrosomonasoxydase II 479.
 Nonosen I 193.
 Nonylaldehyd II 639.
 Norcamphen II 674.
 Nori I 520.
 Nostochin I 516.
 Nucin II 593.
 Nucit II 567.
 Nukleasen II 85.
 Nukleinbasen II 69.
 — in Knollen II 194.
 — in Pollen II 200.
 Nukleine II 65.
 — bei Befruchtung II 937, 939.
 — Eisengehalt II 741.
 — in Samen bei Reifung II 188.
 Nukleinsäuren II 66.
 — im Holz II 770.
 Nukleoalbumine II 59.
 Nukleohiston II 64.
 Nukleon II 66, 742.
 Nukleoproteide II 63.
 — oxydasische Wirkungen II 471.
 — in Samen II 153.
 Nukleothyminsäure II 68.
 Nukleotolphosphorsäure II 68.
 Nuphargerbsäure II 585.
 Nupharin II 334.
 Nymphaeagerbsäure II 585.
 Oberflächenschichten I 43.
 Oocelatsäure II 511.
 Ocimen II 652.
 Octit I 213; II 958.
 Octosen I 193.
 Octylaldehyd II 639.
 Octylalkohol II 638.
 Octylen II 638.
 Odollin II 608.
 Ökonomischer Koeffizient I 297; II 730.
 Ölbyphen I 149.
 Ölkörper bei Lebermoosen I 150.
 Öliplasma I 96.
 Öliplastiden I 151.
 Ölsäure I 107.
 Önanthaldehyd I 109.
 Önanthotoxin II 622.
 Önanthylsäure I 106.
 Oenocarpol I 187.
 Oenocyanin I 473.
 Oenoglucin II 548.
 Oenolin I 473.
 Oenotannin II 575.
 Oenoxydase II 479.
 Oleandrin II 301, 608.
 Olease II 478.

- Oleocutinsäure I 578.
 Olibanoresen II 691.
 Oligodynamische Erscheinungen II 895.
 Oligonitrophilie II 129.
 Olivaceasäure II 511.
 Olivacein II 511.
 Olivetorsäure II 511.
 Omphalocarpin II 600.
 Onocerin I 169.
 Onocol I 169.
 Ononid II 604.
 Ononin II 604.
 Onospin II 604.
 Opionin II 352.
 Opium II 347.
 Oporesinotannol II 689.
 Orbiculatsäure II 511.
 Orcein II 508.
 Orcin II 507, 543.
 Orcinsäure II 512.
 Oreoselon II 622.
 Organeisweiß (Voif) II 96.
 Organisation I 34.
 Organosol I 25.
 Ornithin II 28.
 Oröxylin II 623.
 Orseille II 508.
 Orsellinsäure II 507.
 Orthocumarsäure II 559.
 Orthosiphonin II 611.
 Orygmaasäure II 511.
 Oryzaerubin II 497.
 Osamine I 214.
 Osazone I 204.
 Oscin II 308.
 Osmotaxis II 950.
 Osthin II 622.
 Ostruthin II 622.
 Osysitrin II 517.
 Ouabain II 300, 607.
 Ovulose II 939.
 Oxalatablagerung I 560; II 426.
 Oxalatdrusen II 418.
 Oxalsäure II 417, 454.
 — Bestimmung II 421.
 — Bildung aus Aminosäuren II 94.
 — — durch Bakterien II 422.
 — — bei grünen Pflanzen II 425.
 — — gärun g I 272.
 — Gifftwirkung II 923.
 — Historisches I 12.
 — Verarbeitung II 423.
 Oxamid II 967.
 Oxatolylsäure II 502.
 Oxyacanthin II 340.
 Oxyacetophenon II 555.
 Oxyaminobernsteinsäure II 26, 967.
 Oxyaminokorksäure II 26.
 Oxyardisil II 532.
 Oxybenzaldehyd II 258.
 Oxybenzoesäure, para II 91.
 Oxycellulose I 526.
 Oxychinolin II 273.
 Oxychinoterpen I 170.
 Oxycoccin II 543.
 Oxydasen II 306, 370; 464, 467, 971.
 Oxydasen, echte II 472.
 — Einteilung II 472.
 — indirekte II 472.
 — Messung der Wirkung II 469.
 — im Milchsaft II 705.
 — Zucker oxydierend II 476.
 Oxydationsfermente s. Oxydasen.
 Oxydationsprozesse, Theorie II 475.
 — — in der Zelle II 466.
 Oxydiaminosebacinsäure II 26.
 Oxyflavone II 515.
 Oxygenase II 474.
 Oxyglukonsäure II 416.
 Oxyglutarsäure II 194, 436.
 Oxyhydrochinon II 544.
 Oxyisobuttersäure II 258.
 Oxyleukotin II 556.
 Oxymandelsäure II 258.
 Oxymethylantrachinone II 530.
 Oxymyristinsäure II 639.
 Oxynerkotin II 351.
 Oxyneurin I 154.
 Oxyntadecylsäure II 639.
 Oxypercedanin II 622.
 Oxyphenyläthylamin II 20.
 Oxyphenylessigsäure II 91.
 Oxyprotosulfonsäure II 35.
 Oxypulvinsäure II 503.
 Oxypyrrolidinkarbonsäure II 23.
 Oxyroccellsäure II 509, 511.
 Oxyaponin II 598.
 Oxyspartein II 287.
 Oxytolylsenfö I 237.
 Oxyzitronensäure II 438.
 Ozon II 472.
 — und Atmung II 402.
 — Reizwirkungen II 389, 465, 916.
 Ozonide II 472.
 Pachymose I 237.
 Pachyrrhizid II 605.
 Paeonol II 555.
 Pakoein II 601.
 Palladiumwirkung II 912.
 Palmarosaöl II 652.
 Palmellin I 484.
 Palmitinsäure I 106.
 Palmzucker I 378.
 Panachure I 448.
 Panaresinotannol II 689.
 Panaxresen II 691.
 Pangene I 37.
 Panicol II 595.
 Pannarol II 511.
 Pannarsäure II 511.
 Pannasäure II 617.
 Pannol II 617.
 Pantherinussäure II 498.
 Papain II 48, 167, 704; vgl. auch Papayotin.
 Papaveramin II 352.
 Papaverin II 334, 347.
 Papayotin II 48, 167, 969.
 Parabuxin II 295.
 Parabuxinidin II 295.
 Paracellulose I 523.

- Paracholesterin I 171.
 Parachromopare Bakterien II 494.
 Parachyminosin II 49.
 Paracopaivasäure II 696.
 Paracotoin II 556.
 Paracotorinde II 556.
 Paracumarsäure II 547, 559, 648.
 Paradextran I 513.
 Paradol II 623.
 Paraffin, Wachstumsreiz II 920.
 Paraglobulin II 147.
 Paraglykogen I 238.
 Paraisodextran I 513.
 Parakresolmethylläther II 641.
 Paramannan I 537.
 Paramilchsäure I 264.
 Paramorphin II 357.
 Paramylon I 237, 399.
 Parannuklein II 148.
 Parannukleinsäure II 60.
 Paraoxybenzaldehyd II 646.
 Paraoxybenzoesäure II 558.
 Parapepton II 58.
 Paraphytosterin I 168.
 Pararabin I 547.
 Parasiten, Atmung II 387.
 — Kohlenhydrate I 394.
 — Kohlensäureassimilation I 488.
 — Mineralstoffwechsel II 813.
 Parasitosterin I 168.
 Parasorbinsäure II 443.
 Parellsäure II 506.
 Paricin II 326.
 Paridin II 597.
 Parillin II 597.
 Paristypnin II 597.
 Parmeliasäure II 507.
 Parmelin II 511.
 Parthenogenesis durch chem. Reize II 937.
 Patchoulen II 683.
 Patchoulialkohol II 685.
 Patellarsäure II 509.
 Paucin II 288.
 Paullinitansäure II 586.
 Pavin II 564.
 Paytamin II 300.
 Paytin II 300.
 Pectenin II 295.
 Pektase I 549.
 Pektin I 519.
 Pektinase I 550; II 953.
 Pektin bei Algen I 517.
 — Gerinnung I 549.
 — Lösung durch Bakterien I 291.
 — bei Moosen I 521.
 Pektinose I 538, 547.
 Pektinsäure I 547, 562.
 Pektinstoffe I 522, 545.
 Pektose I 509, 547.
 Pektosinase II 953, 961.
 Pelargonsäure I 106, II 639.
 Pelletierin II 296.
 Pellitorin II 315.
 Pellosin II 342.
 Pelloin II 296.
 Pelosin II 341.
 Pentadekan II 638.
 Pentamethylendiamin II 29, 90, 272.
 Pentosane I 208, 380, 523, 564.
 — Bestimmung I 542.
 — im Kork I 577.
 — Verarbeitung durch Bakterien I 292.
 — in der Zellohaut I 538.
 Pentosen I 196, 208, 958, 965.
 — Nachweis I 209.
 — Reaktionen I 539.
 — Verarbeitung I 243.
 Pepsin II 47.
 Pepsinogen II 55, 225.
 Peptase in Malz II 166.
 Peptide II 44.
 Peptone II 38, 43.
 — künstliche II 46.
 Peptonorganismen II 231.
 Perchloratwirkung II 917.
 Peregrinin II 336.
 Pereirin II 300.
 Perezon II 548.
 Peridineen, Cellulose I 517.
 — Chlorophyll I 482.
 — Fettplatten I 149.
 Peridinin I 482.
 Perjodate II 917.
 Periplocin II 609.
 Perkohlensäure I 503.
 Perlatin II 511.
 Peroxydase II 474.
 Peroxydbildung als Zwischenreaktion II 474.
 Peroxyprotsäuren II 967.
 Perseit I 213.
 Persicin II 614.
 Persulfate II 915.
 Pertusaren II 511.
 Pertusaridin II 511.
 Pertusarin II 511.
 Pertusarsäure II 511.
 Peruresinotannol II 689.
 Peruvial II 689.
 Pettenkofer'sche Gallensäurereaktion I 202.
 Peucedanin II 622.
 Pezizarot II 499.
 Pezizaxanthin I 179.
 Pfeiffersches Phänomen I 88.
 Pflanzenalkaloide II 260.
 Pflanzenalbumin II 145.
 Pflanzenfibrin II 145, 150.
 Pflanzenkäsestoff II 2.
 Pflanzenkasein II 145.
 Pflanzenleim II 2, 61, 145, 150.
 Pflanzenmyosin II 60, 146—148.
 Pflanzenorgane, Atmung II 379.
 Pflanzensäuren, Trennung II 443.
 Phaeochlorophyll I 461.
 Phaeophyll I 483.
 Phallin I 89.
 Pharbitose I 223.
 Phaselin II 149.
 Phaseolin II 149.
 Phaseolunatin II 258.
 Phaseolunatinsäure II 258.
 Phaseomannit II 567.

- Phasol I 168.
 Phellandren II 664.
 Phellonsäure I 574, 575.
 Phenanthren II 354.
 Phenobenzopyron II 513.
 Phenol II 91, 541.
 Phenole II 541.
 — Reizwirkungen II 924.
 — Wirkung durch Salze beeinflußt II 897.
 Phenopyron II 513.
 Phenyläthylalkohol II 645.
 Phenyläthylamin II 19.
 Phenylalanin II 19, 171, 462.
 Phenylcumalin II 557.
 Phenylelessigsäure II 19.
 Phenylharnstoff II 923.
 Phenylpropionsäure II 19, 649.
 Philothion II 486, 489.
 Phillyrin II 606.
 Phlein I 367.
 Phlobaphene II 570.
 Phloionsäure I 575.
 Phloraspin II 615.
 Phloretin II 545, 556.
 Phloretinsäure II 545.
 Phloridzin II 545.
 Phloroglucin II 544, 547.
 Phloroglucit II 547.
 Phloroglukotannoide II 574.
 Phlorose I 199; II 545.
 Phönin II 525.
 Phosphatnachweis II 862, 879.
 Phosphatsphärite II 801.
 Phosphomale II 801.
 Phosphor, Giftwirkung II 914.
 Phosphorige Säure II 914.
 Phosphorsäure, Aufnahme II 858.
 — in Bakterien II 714.
 — Bindung, anorgan., organ. II 742.
 — im Boden II 859.
 — Düngung mit II 860.
 — im Holz II 770.
 — bei der Keimung II 180.
 — in Laubblättern II 801.
 — aus Nuklein II 68.
 — in Rinden II 778.
 — Rückwanderung im Herbst II 803.
 — in Samen II 741.
 Photosantonsäure II 625.
 Phycit I 211.
 Phykochrom I 480.
 Phykoerythrin I 482.
 Phykocyan I 480.
 Phykoerythrin I 484.
 Phykohämatin I 484.
 Phykophaein I 483.
 Phykoporphyrin I 478.
 Phykopyrin I 482.
 Phykoxanthin I 480, 481, 483.
 Phyllocyanin I 450, 458.
 Phyllocyaninsäure I 459.
 Phylloerythrin II 964.
 Phyllofusicin I 471.
 Phylloporphyrin I 451, 461, 462.
 Phylloporpurinsäure I 461.
 Phyllobilin I 461.
 Phyllotaonin I 460.
 Phylloxanthin I 450, 457, 458.
 Physoden (Crato) I 402; II 580.
 Physodin II 507.
 Physodalin II 507.
 Physodalsäure II 507.
 Physodsäure II 511.
 Physol II 511.
 Physcin II 505, 506.
 Physcinsäure II 507.
 Physcion II 510, 528.
 Physostigmin II 287.
 Phytelephantin II 279.
 Phytin II 742, 801.
 Phytolaccasäure II 617.
 Phytolaccin II 617.
 Phytolaccotoxin II 618.
 Phytomucin I 190.
 Phytosterine I 163.
 — in Keimlingen I 167, 169.
 — in Laubblättern I 170.
 — bei Pilzen I 171.
 — in Samen I 167.
 Phytotoxine I 90.
 Phytovitelline II 5, 59, 148.
 Piceanring II 667.
 Piceapimarinsäure II 694.
 Piceapimarolsäure II 694.
 Piceapimarsäure II 694.
 Picein II 601.
 Piceol II 601.
 Piceipimarinsäure II 694.
 Piceipimarolsäure II 694.
 Piceipimarsäure II 694.
 Piceramin II 294.
 Pierasmin II 620.
 Pikrinsäure II 924.
 Pikrocrocin I 177.
 Pikroerythrin II 508.
 Pikrolicheninsäure II 509.
 Pikropodophyllin II 527.
 Pikrorocellin II 509.
 Pikrosklerotin II 277.
 Pikrotin II 618.
 Pikrotoxin II 618, 928.
 Pikrotoxinin II 618.
 Piliganin II 278.
 Pilocarpidin II 292.
 Pilocarpin II 292, 293.
 Pilocerein II 295.
 Pilze, Aschenstoffe II 715.
 — Aschenstoffaufnahme II 724.
 — cellulose I 509.
 — Eiweiß II 78.
 — Emulsin II 254.
 — Farbstoffe II 496.
 — Fettbildung I 148.
 — Fettgehalt I 146.
 — Fettspaltung I 148.
 — Gerbstoffe II 580.
 — Glykogenverarbeitung I 288.
 — Holzstoffreaktion I 514.
 — idioblastäre Sekrete II 711.
 — Inulinverarbeitung I 289.
 — Kalkoxalat II 418.
 — Karotin I 179.

- Pilze, Kohlenhydrate I 392.
 — Kohlenstoffassimilation I 294.
 — Lakkase II 480.
 — Lecithin I 161.
 — Lipasen I 148.
 — Maltoseverarbeitung I 279.
 — Mannit I 229.
 — Proteolyse II 80.
 — Reservecellulose I 237.
 — Salzlösungen sich anpassend II 731.
 — Sauerstoffatmung II 387.
 — Stärkeverarbeitung I 285.
 — Stickstoffversorgung II 102.
 — Tierfang II 227.
 — Traubenzucker I 230.
 — Trehalose I 231.
 — Trisaccharide, Verarbeitung I 284.
 — Verarbeitung komplexer Zucker I 273.
 — Verharzung I 516.
 — Zellwandstoffe, Verarbeitung I 289.
 — Zuckergehalt I 229.
 Pilzsäure II 429.
 Pimarinsäure II 694.
 Pimarolsäure II 694.
 Pimarsäure II 693.
 Pimpinellin II 622.
 Pinastrinsäure II 503.
 Pinen II 659, 666.
 Pininsäure II 692, 693.
 Pinipikrin II 601.
 Pinit I 408; II 568.
 Pinol II 667.
 Pinoresinol II 690.
 Piperidin II 272, 274, 282.
 Piperidinsäure II 274.
 Piperin II 282.
 Piperinsäure II 283, 583.
 Piperon II 711.
 Piperonal II 553.
 Piperonylsäure II 565.
 Piperovatin II 283, 315.
 Pipitzahainsäure II 548.
 Pirias Tyrosinprobe II 20.
 Piscidinsäure II 696.
 Pithecolobin II 284.
 Piturin II 311.
 Placodin II 506.
 Placodinsäure II 510.
 Placodiolin II 511.
 Plasma, anöboide Bewegung I 38.
 Plasmahant, diosmotische Eigenschaften II 759.
 — Permeabilität I 40.
 Plasminsäure II 68.
 Plasomen I 37.
 Plastein II 50.
 Plastin I 23; II 73.
 Platinsol II 467.
 Platinwirkung II 912.
 Pleopsidsäure II 511.
 Plicatsäure II 505.
 Plugges Reaktion II 541.
 Plummiersäure II 706.
 Plumierid II 698.
 Pneumathoden II 374.
 Podocarpsäure II 617, 695.
 Podophyllin II 527.
 Podophyllinsäure II 527.
 Podophyllotoxin II 527.
 Polioplasmia I 34.
 Pollen, chemische Reize auf die Keimung II 894.
 — Eiweißstoffe II 200.
 — Fett I 151.
 — Kohlenhydrate I 393.
 — Mineralstoffe II 826.
 Pollenin I 579.
 Pollenschläuche, Atmung II 383.
 — chemische Reizbarkeit II 944.
 Polychroit I 177.
 Polycystin I 179; II 957.
 Polygalasäure II 599.
 Polygalit II 567.
 Polynitrotrophile Mikroben II 129.
 Polypeptide II 45.
 Polyporsäure II 278.
 Polyporussäure II 499.
 Polysaccharide I 217.
 Polysaccharosenhefe I 286.
 Polystichalin II 617.
 Polystichin II 617.
 Polystichinin II 617.
 Polystichoeitrin II 617.
 Polystichoflavin II 617.
 Polystichumsäure II 617.
 Poncetin I 475.
 Ponticin II 971.
 Populin II 549.
 Porentheorie I 26, 41.
 Porin II 511.
 Porphyrine I 462, 484; II 300.
 Postmortale Atmung II 370.
 Präzipitine I 94, 954.
 Praseodymwirkung II 909.
 Preßsaft I 46.
 Primulin II 600.
 Proamylase I 339.
 Prodigiosin I 484; II 494.
 Produkt: der aktiven Mengen I 53.
 Profermente I 80.
 Prolin II 969.
 Propepsin II 55.
 Prophetin II 614.
 Propionsäure I 106; II 442.
 Propylamin I 161.
 Propylpivalinsäure II 502.
 Protalbumose II 40.
 Protamine II 62.
 Proteasäure II 565.
 Protein II 3.
 Proteinkörner II 146.
 Proteinochromogen II 23.
 Proteinstoffe in Rhizomen II 189.
 — in Samen II 145.
 — in Zellhäuten I 558.
 Proteinsynthese in Wurzeln II 214.
 Proteolyse bei Insektivoren II 223.
 — bei der Keimung II 165.
 Proteolytische Enzyme II 47, 967.
 — — in Malz II 166.
 Proteosen II 10, 162.
 Proteosomen II 577, 582, 905.

Protocetrarsäure II 509.
 Protochlorophyll I 466.
 Protocotoin II 556.
 Protocurarin II 321.
 Protocuridin II 321.
 Protocurin II 321.
 Protocatechusäure II 565, 569.
 Protokyrine II 44.
 Protolichesterinsäure II 511.
 Protophyllin I 459.
 Protopin II 344.
 Protoplasma, Aggregatzustand I 37.
 — Analysen I 22, 23.
 — Aufbau I 35.
 — Fernwirkungen I 21.
 — Kolloidstruktur I 36.
 — Maschinentheorie I 22.
 — Stoffe I 20.
 — Strömung, beeinflußt durch chem. Reize II 890.
 — Struktur I 34.
 Protoplasmide I 23.
 Protoplastin I 22.
 Prototoxin I 87.
 Protoveratridin II 281.
 Protoveratrin II 281.
 Prottrypsin II 55.
 Prunose I 539.
 Pseudakonitin II 338.
 Pseudoagaricinsäure II 500.
 Pseudobaptisin II 604.
 Pseudobrucin II 301.
 Pseudoconydrin II 298.
 Pseudocubebin II 646.
 Pseudocumarin II 561.
 Pseudocurarin II 301.
 Pseudodikotoin II 556.
 Pseudoephedrin II 278.
 Pseudohydrangin II 605.
 Pseudohyoscyamin II 304.
 Pseudojaborin II 292.
 Pseudojervin II 281.
 Pseudoindikan II 364.
 Pseudoinulin I 366.
 Pseudokatalysen I 60.
 Pseudolösungen I 25.
 Pseudonarcissin II 281.
 Pseudonuklein II 59, 148.
 Pseudopapaverin II 352.
 Pseudopelletierin II 296.
 Pseudopilocarpin II 292.
 Pseudostrophantin II 607.
 Pseudoterpene II 663.
 Psoromsäure II 506, 512.
 Psychotrin II 332.
 Pterocarpin II 525.
 Ptomaine I 83; II 90.
 Pulegensäure II 678.
 Pulegol II 656.
 Pulegon II 678.
 Pulverarsäure II 511.
 Pulverin II 511.
 Pulvinsäure II 511.
 Pungent principes II 623.
 Punicin II 296.
 Puree II 513.

Purin II 69, 240.
 Purinbasen II 69, 239.
 Purpurbakterien I 486.
 Purpurholz II 525.
 Purpurin II 534.
 Purpurincarbonsäure II 535.
 Purpuroxanthin II 535.
 Purpuroxanthincarbonsäure II 535.
 Putrescin II 29, 90.
 Pyocyanin II 494.
 Pyocyanolysin I 85.
 Pyoktanin II 926.
 Pyoxanthin II 494.
 Pyranidon (Oxydasenreagens) II 469.
 Pyrenoide I 477.
 Pyrethrin II 283.
 Pyridin II 261, 273, 274, 926.
 Pyridinbasen II 259.
 Pyridinderivate bei Fäulnis II 94.
 Pyridinring, Nachweis II 274.
 Pyridon II 271.
 Pyrimidinbasen II 71.
 Pyrulin I 365.
 Pyrogallol II 544, 570, 924.
 Pyroguajacin II 696.
 Pyrokatechol II 542.
 Pyromarsäure II 694.
 Pyronring II 512.
 Pyrrol II 272.
 Pyrrolidin II 272.
 Pyrrolidincarbonsäure I 463; II 23.
 Pyrrophyll I 482.

Quassin II 620.
 Quassol II 620.
 Quebrachamin II 300.
 Quebrachin II 300.
 Quebrachit II 568.
 Quebracho II 521.
 Quebrachogerbstoff II 576.
 Quebrachoholzgerbstoff II 585.
 Quebrachol I 170; II 957.
 Quecksilber II 858, 912.
 Quellsäure I 228.
 Quellsatzsäure I 228.
 Quercetagetin II 517.
 Quercetin II 516, 522.
 Quercetinmethyläther II 518.
 Querciglucin II 548.
 Quercin II 548.
 Quercit II 566.
 Quercitrin II 516.
 Quillajasäure II 598.
 Quinolein II 261.

Racefoloxbiose I 391.
 Racemische Stoffe II 433.
 Raffinose I 223, 306, 362.
 Ramalinsäure II 511.
 Ramalsäure II 506.
 Randiasäure II 601.
 Randiasaponin II 601.
 Rangiformsäure II 507.
 Ranken, chem. Reizung II 943.
 Ranzigwerden von Fett I 109.
 Raphanol II 619.

Raphanolid II 619.
 Raphiden II 418.
 Rapinsäure I 108.
 Raspailsche Eiweißprobe II 24.
 Ratanhiagerbsäure II 575.
 Ratanhiarot II 575.
 Ratanhin II 199, 585.
 Rauchscheiden II 915.
 Raulinsche Nährlösung II 725.
 Rauschbrand II 483, 491.
 Reaktionsbewegungen als Effekt chemischer Reizung II 941.
 Reaktionsgeschwindigkeit I 51.
 Reaktionen, bimoleculare I 52.
 — in heterogenen Systemen I 54.
 — monomoleculare I 52.
 Reduktasen II 487.
 Reduktionen anorganischer Stoffe II 481.
 — organischer Stoffe II 488.
 — von Sulfaten II 485.
 Regenbäume I 409.
 Regianin II 593.
 Reichert-Meißsche Zahl I 110.
 Reizerfolge, chemische II 882.
 Resacetophenon II 555.
 Resene II 634, 690.
 Reservecellulose I 326, 524; II 162.
 — in Knospen I 381.
 — bei Pilzen I 237.
 — Resorption bei Keimung I 353.
 Reservefett I 95.
 Reservekohlenhydrate, Bildung in Samen I 357.
 — in Knollen I 374.
 Reserveproteide, Bildung II 187.
 — Resorption II 192.
 Resine II 634.
 Resinogenschicht II 623.
 Resinole II 634, 688.
 Resinolsäuren II 634, 691.
 Resinosis von Zellhäuten I 558.
 Resinotannole II 634, 688.
 Resistenz gg. Gifte II 898.
 Resorcin II 542, 543, 924.
 Resorptionskoeffizient II 750.
 Respirationsquotient II 404.
 Retamin II 287.
 Reten II 692.
 Reunol II 652, 653.
 Revertose I 219.
 Rhabarbererde II 417.
 Rhabarberon II 530.
 Rhabdoide II 147.
 Rhamnase II 515.
 Rhamnetin II 515.
 Rhamnin II 515.
 Rhamnazin II 516.
 Rhamninase I 225; II 515.
 Rhamninose I 225; II 515.
 Rhamnobiase I 225.
 Rhamnocitrin II 514.
 Rhamnol II 957.
 Rhamnolutin II 516.
 Rhamnosan II 965.
 Rhamnose I 210; II 515, 516, 956.
 Rhapontin II 530.

Rhein II 530, 531.
 Rheosmin II 575, 971.
 Rhinacanthin II 548.
 Rhinanthin II 612.
 Rhinanthocyan II 364.
 Rhizocarpinsäure II 503.
 Rhizocarpsäure II 503, 510, 511.
 Rhizome, Gerbstoff II 585.
 Rhizomorphen II 408.
 Rhizoninsäure II 507.
 Rhizonsäure II 507.
 Rhizopogensäure II 499.
 Rhodanate II 864, 920.
 Rhodocretin II 609.
 Rhodeose I 210; II 519, 610.
 Rhodinol II 652.
 Rhododendrin II 606.
 Rhododendrol II 606.
 Rhodophyll I 484, 496.
 Rhodospermin I 485.
 Rhodotannsäure II 576.
 Rhoeadin II 346, 705.
 Rhoeadinsäure I 475.
 Ribansche Reaktion I 171.
 Ribose I 211.
 Ricidin II 190.
 Ricin I 90.
 Ricinelaidinsäure I 112.
 Ricinin II 179, 294.
 Ricininsäure II 180.
 Ricinisolsäure I 108.
 Ricinolsäure I 108.
 Riechstoffe von Bakterien II 496.
 „Riesenmoleküle“ in Plasma I 44.
 Rimusäure II 695.
 Rinden, Aschenstoffe II 774.
 — Gerbstoffe II 582.
 Rindenrot II 570.
 Rindenwachs I 185.
 Robin I 91.
 Robinin II 523.
 Roccellarsäure II 509.
 Roccellsäure II 509.
 Rohfaser I 530.
 — Bestimmung I 528.
 Rohfett, Bestimmung I 96.
 Rohprotein II 155.
 — Bestimmung II 57.
 Rohrzucker I 220.
 — in Rhizomen I 361.
 — in Samen I 305.
 — siehe Saccharose.
 Rosaginin II 608.
 Rosanoffsche Drusen II 418.
 Roseol II 652.
 Rotholzbildung II 584.
 Rotoin II 309.
 Rottlerin II 621.
 Roussinsche Kristalle II 303.
 Rübenharzsäure II 698.
 Rübenrot I 474.
 Ruberin II 498.
 Rubiadin II 535.
 Rubiansäure II 534.
 Rubiase II 524.
 Rubidin I 177.

Rubidiumsälze, Aufnahme II 843.
 — Nährwirkung II 723, 727.
 Rubierythrinaure II 534.
 Rubijervin II 281.
 Rubitannaure II 576.
 Rufen II 525.
 Rumicin II 529.
 Russularot II 498.
 Rutheniumrotfärbung I 551.
 Rutin II 517.
 Rutinsaure II 517.

Sabadillin II 280.
Sabadin II 280.
Sabadinin II 280.
Sabinen II 678.
Sabinol II 678.
Saccharin I 201.
 — (Benzolderivat) II 925.
Saccharose I 220, 361.
 — Bildung in der Zuckerrübe I 375.
 — in Früchten II 451.
 — in Laubblättern I 391.
 — in Samen I 305; bei der Keimung I 332.
 — in Stammorganen I 378.
Safflorgelb II 626.
Safranfarbstoff I 177.
Safrol II 643.
Sagapenharz II 562.
Sagaresinotannol II 689.
Salazinsäure II 511.
Salepschleim I 370.
Salicin II 549, 971.
Salicinerein II 549.
Salicylaldehyd II 646.
Salicylalkohol II 542, 549.
Salicylase II 481.
Salicylsäure II 557, 925.
Salicylsäuremethylester II 557.
Saligenin II 549.
Salinigrin II 550.
Saliretin II 549.
Salpeterdüngung II 216.
Salpetergärung der Melasse II 110.
Salpetergehalt der Pflanzen II 217.
Salpeterlager II 117.
Salpeternachweis II 121.
Salpetrige Säure II 94, 914.
Salven II 678.
Salviol II 677.
Salzdrüsen II 809.
Salzwirkungen II 900.
Samaderin II 605.
Sambucin II 314.
Samen, Atmung ruhender II 384.
 — — keimender II 385.
 — **Lecithine** I 156.
 — **Mineralstoffe** II 732.
 — **Proteinstoffe** II 145.
 — **Raffinose** I 306.
 — **Reservekohlenhydrate** I 305.
 — **Saccharosegehalt** I 305.
 — **Stärke** I 307.
 — **Zuckerresorption** I 329.
Samenschalen, Gasdiffusion II 378.

Sandaracolsäure II 695.
Sandoricinsäure II 620.
Sangolin II 341.
Sanguinarin II 346.
Santalal II 684.
Santalen II 684.
Santalensäure II 684.
Santalin II 525.
Santalol II 684.
Santonin II 624.
Sapogenin II 596.
Saponarin II 593.
Saponine II 595, 971.
Saporubrin II 597.
Sapotin II 299, 606.
Sapotoxin II 598.
Saprin II 90.
Saprophyten, Kohlenhydrate I 394.
 — **Kohlensäureassimilation** I 488.
Sarcobid II 609.
Sardinin II 90.
Sarsaponin II 597.
Sativinsäure I 112.
Sauerkleesalz II 417.
Sauerstoff, Aktivierung II 466.
Sauerstoffatmung I 13; II 371.
 — und chemische Reize II 888.
Sauerstoffaufnahme II 373.
Sauerstoffausscheidung durch grüne Pflanzen im Licht I 8, 10, 411, 422; minimale Lichtintensität hierbei I 434.
Sauerstoff, chemisch gebundener, Resorption II 481.
Sauerstoffgehalt der Atmosphäre II 373.
 — der Bodenluft II 374.
 — des Wassers II 376.
Sauerstoffkonsum, Größe II 379.
Sauerstoffnachweis durch Photobakterien I 422.
Sauerstoffpartiärdruck u. Atmung II 393.
Sauerstoff, reiner, Wirkungen II 396.
 — **Resorption** II 368.
Sauerstoffüberträger II 370, 464.
Sauerstoffverbindungen, Reduktion II 484.
Sauerstoffversorgung durch die Cuticula u. Spaltöffnungen II 377; b. **Wasserpflanzen** II 376, 378.
Säuren und Algenwachstum II 826.
 — **Aufnahme in Zellen** II 454.
 — **Ausscheidung durch Wurzeln** II 873; aus Zellen II 454.
 — **Bildung durch Mikroben** II 454.
 — **organische, Bildung** II 417; **Bildung aus Zucker durch Enzyme** II 408.
 — **Biologische Rolle** II 446.
 — **Säurefeste Bacillen** II 903.
 — in Früchten II 448.
 — **Giftwirkungen** II 902, 923.
 — im Milchsaft II 704.
 — **Säurequotient** II 450.
 — **Verarbeitung organischer Säuren** I 302.
Saxatsäure II 511.
Schattenpflanzen, Atmung II 382.
Scherers Inositprobe II 567.

- Schießbaumwolle I 525.
 Schimmelpilze, Fett I 147.
 — Lecithin I 161.
 — Lipasen I 148.
 Schinnoxidase II 472.
 Schizophykose I 517.
 Schleimendosperme I 325.
 Schleimige Gärung I 270.
 Schleimmembran II 629.
 Schleimsäure I 555.
 Schoutetensche Reaktion II 533.
 Schulzes Mazerationsgemisch I 563.
 Schwebekörperchen von Algen II 820.
 Schwefel, Aufnahme II 863.
 — Bestimmung II 880.
 — — in Eiweiß II 33.
 — Reizwirkungen II 915.
 Schwefelbakterien II 412, 484.
 Schwefeldioxyd II 915.
 Schwefelgehalt von Algen II 820.
 — von Holz II 772.
 — von Laubblättern II 804.
 — von Rinden II 779.
 Schwefelhaltige Eiweißabbauprodukte II 31.
 — Stoffe in Keimlingen II 180.
 Schwefelkörner in Algen II 820.
 Schwefelkohlenstoff, Giftwirkung. II 920.
 — Vorkommen II 235.
 Schwefelnachweis II 743, 864.
 Schwefelreduktion II 915.
 Schwefelwasserstoff, Bildung II 93, 484.
 — Nachweis II 485.
 — Reizwirkungen II 915.
 Schwefligsaure Salze II 915.
 Schwermetallwirkung II 729, 825.
 Scillain II 601.
 Scillin I 366.
 Scybalinsäure II 698.
 Scytonemin I 480.
 Sebacinsäure I 109.
 Secalin I 325.
 — (Alkaloid) II 277.
 Secalose I 325, 334, 359.
 Sedanolid II 650.
 Sedanolsäure II 650.
 Seitenkettentheorie von Ehrlich I 86.
 Sekisanin II 281.
 Sekretbildung II 626, 628.
 Sekrete II 632.
 Sekretionsdiastase I 347.
 Sekretionsenzyme I 273.
 Sekretion von Zucker I 405.
 Sekreträume II 627.
 Sekretstoffe II 635, 636.
 Sekretzellen II 627.
 Selenäthyl II 731.
 Sclendarreichung II 864, 916.
 Selenmethyl II 730.
 Seliwanoffs Reaktion I 207.
 Seminase I 355.
 Seminose I 327, 523.
 Semipermeabilität I 39.
 Senecin II 316.
 Senecionin II 316.
 Seneciosäure II 626.
 Senegin II 599.
 Senfölbestimmung II 235.
 Senföle II 232, 927.
 Senfölglykoside II 232.
 Sennit I 212.
 Septakdrüsen I 407.
 Septentrionalin II 338.
 Sepsin II 95.
 Sequoien II 686.
 Sequojagersäure II 575.
 Serin II 20.
 Sesamin II 624.
 Sesquiterpene II 682.
 Shikimisäure II 569.
 Shikimol II 643.
 Siebröhrencallus I 552.
 Siebtheorie I 41.
 Silberwirkung II 912.
 Silvestren II 663.
 Silvinsäure II 692, 693.
 Silvorenen II 690.
 Sinalbin II 237.
 Sinapin II 237.
 Sinapinsäure II 237.
 Sinigrin II 234, 969.
 Sinistrin II 325, 366, 385.
 Sinkalin II 237.
 Sitosterin I 168.
 Skatocyanin I 465.
 Skatol II 24, 91, 92, 360.
 Skatolaminoessigsäure II 23, 360.
 Skatolessigsäure II 91, 92.
 Skatolkarbonsäure II 91, 92.
 Skammonium II 610.
 Skatosin II 25.
 Skimmianin II 294.
 Skimmetin II 562.
 Skimmin II 562.
 Sklererythrin II 497.
 Sklerojodin II 497.
 Sklerotinsäure II 277.
 Skleroxanthin II 526, 957.
 Skoparin II 526.
 Skopolamin II 304, 970.
 Skopoletin II 563.
 Skopolin II 307, 563.
 Skutellarein II 521.
 Skutellarin II 520.
 Sloancin II 599.
 Smilasaponin II 597.
 Sobrerol II 667.
 Socaloin II 532.
 Solanaceenbasen, Bestimmung II 309.
 Solancin II 313.
 Solanidin II 313.
 Solanin II 312, 970.
 Solanorubin I 178.
 Solanthsäure II 624.
 Sole I 25.
 Solorinsäure II 510.
 Sophorin II 285, 517.
 Sorbierit II 958.
 Sorbinsäure II 443.
 Sorbit I 208, 212; II 452.
 Sorbitannsäure II 575.
 Sorbose I 208, 212.

Sordidasäure II 506.
 Sordidin II 507.
 Sorghin I 475.
 Spaltöffnungen I 418.
 Sparattospermia II 613.
 Spartein II 285, 286, 970.
 Spectrophor I 437.
 Spergulin II 565.
 Sperma, Spezifität II 940.
 Spermase (Malzoxydase) II 480.
 — (Befruchtungsenzym) II 939.
 Sphacelinsäure II 277.
 Sphacelotoxin II 277.
 Sphäritalan II 708.
 Sphaerophorin II 511.
 Sphaerophorussäure II 511.
 Sphagnol I 521.
 Spigelin II 322.
 Spilanthen II 686.
 Spiraen II 550, 558.
 Sporenbildung, chem. Reize II 930.
 Sporenkeimung, Reizwirkungen II 895.
 Sproßpilze, Anpassung an Salzlösungen II 724.
 — Aschenstoffe II 714.
 — Aschenstoffresorption II 723.
 — Eiweißstoffe II 76.
 — Stickstoffnahrung II 109.
 Squamarsäure II 506, 512.
 Squamatsäure II 512.
 Stachyose I 226, 363.
 Stärkebäume I 141.
 Stärke in Baumstämmen I 379.
 —bestimmung I 323, 368.
 —bildung in Blättern auf Zuckerlösung I 386, 398.
 —bildung in Chloroplasten I 415.
 —blätter I 385.
 —cellulose I 318.
 —Darstellung I 310.
 —diastatischer Abbau I 348.
 —entleerung, nächtliche I 384.
 —hydrolyse I 319.
 —kleister I 314.
 —kohlenhydrate I 317, 322.
 —körner, Bau I 311; II 961.
 —Polytonie I 367.
 —„lösliche“ II 592.
 —löslich, nach Lintner I 319.
 —lösung in Chloroplasten I 389.
 —physikalische Eigenschaften I 313.
 —Resorption bei Keimung I 334.
 —in Rhizomen I 367.
 —in Samen I 307.
 —transitorische I 392.
 —Verarbeitung durch Pilze I 285.
 —verflüssigung I 343.
 —Verschwinden im Winter I 387.
 Stammknospen, Mineralstoffe II 759.
 Staphylolysin I 85.
 Staphysagrin II 337.
 Staphysagroin II 337.
 Steapsine in keim. Samen I 129.
 Stearinsäure I 106, 574.
 Stearocutinsäure I 578.
 Stearoptene II 632.

Stegmata I 560.
 Steocarobasäure II 624.
 Stereocaulsäure II 504.
 Stereoisomerie und physiolog. Wirkung I 295.
 Stickoxyd II 914.
 Stickoxydul II 405, 914.
 Stickstoff, Bildung bei Fäulnis II 94.
 — Fixierung durch Algen II 229.
 — — durch Bakterien II 125.
 Stickstoffgehalt der Pflanzen, histor. I 12.
 Stickstoffsammler II 134.
 Stickstoffverbindungen, Aufnahme II 212.
 — als Baustoffe II 95.
 — Energiegewinn daraus II 97.
 — Nährwert II 98.
 — organische, Aufnahme durch Phanerogamen II 220, 221.
 — Oxydation II 461.
 Stickstoffversorgung bei Hefe II 100.
 — bei Pilzen II 102.
 Stickstoffwasserstoffsäure II 914.
 Stickstoffzehrer II 134.
 Stictaurin II 510.
 Stictinsäure II 509.
 Stillingin II 294.
 Stoffaufnahme und Abgabe II 759.
 Stoffaustausch I 40.
 Stoffwechsel I 46.
 Stoffwechselversuche, histor. I 15.
 Stomata I 418.
 Storesinol II 689.
 Streblid II 617.
 Stroma der Chloroplasten I 445.
 Stromin II 74.
 Strontium II 848.
 Strophantidin II 607.
 Strophantin II 607.
 Struthiin II 598.
 Strychnicin II 318.
 Strychnin II 318, 927.
 Strychniareaktionen II 320.
 Stylopin II 346.
 Styraein II 646.
 Styrol II 641.
 Styron II 646.
 Suberin I 573.
 Suberinsäure I 575.
 Sublimat, Giftwirkung II 912.
 Succinoabietinsäure II 695.
 Succinoresinol II 690.
 Succulenten, Atmung II 382.
 — Kohlensäurebezug aus organ. Säuren I 426.
 Sucrase I 274.
 Sugiol II 686.
 Sulfaminsäure II 915.
 Sulfate, Aufnahme II 863.
 — Reduktion II 485.
 Sulfiterverfahren von Mitscherlich I 564.
 Sumpfpflanzen, Atmung II 383.
 Superbin II 281.
 Superoxydase II 473.
 Surinamin II 199.
 Symphytoecynoglossin II 301.
 Synanthrin I 366.

Synanthrose I 358, 366.
 Synaptase II 253.
 Syntonin II 39.
 Syringasäure II 554.
 Syringenin II 237, 238, 554.
 Syringin II 553, 554.

Tabakgerbsäure II 576.
 Tabakose I 391.
 Tabaschir II 773.
 Taigusäure II 594.
 Takadiastase I 287.
 Talebrarsäure II 512.
 Tampicin II 611.
 Tanacetone II 677.
 Tanghinin II 608.
 Tängsäure I 519.
 Tannase II 571.
 Tannaspidsäure II 574.
 Tannin II 570, 925.
 — fermentative Oxydation II 480.
 — gärrung II 571.
 — Veratmung II 464.
 Tannogene II 574.
 Tannolresine II 688.
 Taraxacumbitterstoff II 626.
 Taraxacerin II 707.
 Taririsäure I 107.
 Tarchoninalkohol II 624.
 Taurin, als N-Quelle II 864.
 Taxin II 278.
 Teakholz II 548.
 Tecomin II 526.
 Tectochinin II 548.
 Teerfarbstoffe II 926.
 Teesaponin II 599.
 Teilungsprinzip I 39.
 Tektochrysin II 519.
 Telfairiasäure I 107.
 Tellurdarreichung II 864, 916.
 Telluräthyl II 731.
 Tellurmethyl II 730.
 Temperatur und Atmung II 397.
 — und chemische Reaktionen I 54.
 — optimum bei Atmung II 398.
 Temulin II 279.
 Tentakel, chemische Reizung bei *Drosera*
 II 942.
 Tephrosin II 604.
 Terpadiene II 660.
 Terpan II 660.
 Terpene, aliphatische II 650.
 — cyclische II 658.
 — Reizwirkungen II 926.
 — synthese II 660.
 Terpent inolgeruch II 667.
 Terpin II 668.
 Terpinen II 665.
 Terpineol II 669.
 Terpinhydrat II 668.
 Terpinolen II 669.
 Tetanocannabin II 284.
 Tetanotoxin I 83.
 Tetralipoxanthin I 180.
 Tetramethyldiamin II 29, 90.
 Tetraoxystearnsäure I 112.

Tetrarin II 575, 971.
 Tetrosen I 196, 211.
 Teucin II 611.
 Thalictrin II 339.
 Thalleiochinprobe II 325.
 Thallinwirkung II 926.
 Thallium II 858, 912.
 Thannolsäure II 507.
 Thebain II 356.
 Thebaol II 357.
 Thein II 242.
 Thelephorsäure II 498.
 Theobromin II 248.
 Theobrominsäure I 107.
 Theophyllin II 250.
 Thermogene Bakterien II 407.
 Thermophile Bakterien II 407.
 Thevetin II 608.
 Thevetosin II 609.
 Thioalbumose II 41.
 Thioglykolsäure II 32.
 Thioharnstoff II 923.
 Thiomilchsäure II 32.
 Thiophaninsäure II 512.
 Thiophansäure II 506.
 Thiosulfat, bakterielle Verarbeitung II
 413.
 Thoriumwirkung II 912.
 Thujen II 678.
 Thuigenin II 526.
 Thujin II 526.
 Thujol II 677.
 Thujon II 677.
 Thymine II 72.
 Thymochinin II 645.
 Thymohydrochinon II 645.
 Thymol II 641, 924.
 Tiglinsäure I 107; II 280, 639.
 Tiliadin II 605.
 Timboin II 605.
 Titanvorkommen II 858.
 Tokiopurpur II 537.
 Toluolwirkung II 924.
 Toluresinotannol II 689.
 Tomatenkarotin II 957.
 Tonerde, Aufnahme II 854.
 — in Blättern II 799.
 — in Holz II 770.
 — in *Lycopodium* 816.
 — in Rinden II 779.
 — in Samen II 745.
 Tori-mochi I 186.
 Tormentillgerbsäure II 575, 585.
 Toxalbumine I 83.
 Toxicodendrol II 706.
 Toxicodendronsäure II 706.
 Toxikologie II 882.
 Toxine II 90, 928, 953.
 — Absättigung mit Antitoxin I 88.
 Toxin von Diphtheriebacillen I 84.
 — von Milzbrand I 84.
 — von Rauschbrand I 84.
 — in höheren Pflanzen I 90.
 Toxoide I 86.
 Toxomucin II 75.
 Toxophore Gruppe I 86.

- Trachylsäure II 695.
 Tragant I 555.
 Translokationsdiastase I 347.
 Trappsche Digitalinprobe II 612.
 Traubensäure II 433.
 Traubenzucker I 199.
 — Aldehydreaktionen I 205.
 — Kupferreduktion I 204.
 — Oxydation I 201.
 — Phenylhydrazinverbindungen I 204.
 — Reduktion von Farbstoffen I 202.
 — von Metallsalzen I 203.
 — sogenannte Furfurolreaktionen I 202.
 Traumat. Wirkung und Atmung II 400.
 Trchala I 409.
 Trehalase I 232, 280; II 960.
 Trehalose I 222, 231, 280.
 Trehalum I 222.
 Tricarballesäure II 438.
 Trichosanthin II 528.
 Trigonellin II 287.
 Trilipoxanthin I 180.
 Trimethylamin I 161, 428; II 94.
 Trimethylxanthin II 241.
 Triosen I 196, 223.
 Triostein II 314.
 Trioxymethylantranolmethylester II 532.
 Trioxymethylnaphthochinon II 594.
 Trioxystearinsäure I 112.
 Trisaccharide, Verarbeitung I 284.
 Triticin I 367.
 Triticonukleinsäure II 67, 153.
 Tritopin II 352.
 Trocknende Fette I 109.
 Trommersche Probe I 203.
 Tropacocain II 288, 290.
 Tropasäure II 305.
 Tropin II 305, 306.
 Tropinon II 291.
 Truxillin II 288, 289.
 Truxillsäure II 289, 565.
 Trypsin II 48, 87, 165.
 Trypsinogen II 55.
 Tryptophan II 23, 91, 92, 273, 966.
 Tschugaeffs Cholesterinprobe I 164.
 Tuberin II 189.
 Tuberon II 648.
 Tuberkulin I 84.
 Tuberkulinsäure II 76.
 Tuberkulosamin II 62.
 Tubocurarin II 321.
 Turanose I 225.
 Turgorregulation I 42.
 Turnerol II 527.
 Turpethin II 610.
 Tylophorin II 301.
 Tyndallphänomen I 26; II 952.
 Tyroleucin II 27.
 Tyrosin II 19, 80, 183, 192, 462, 559.
 — in Bambusen II 198.
 — Bildung bei Fäulnis II 91.
 — fermentative Oxydation II 168, 169.
 — in Keimlingen II 171.
 — Oxydation II 478.
 Tyrosinase II 183, 462, 463, 478.
 Tyrothrixin II 968.
- Übersättigte Lösungen I 57.
 Überwallungsharz II 690.
 Ulexin II 285.
 Ulmarsäure II 646.
 Ulmin I 226.
 Ulminsäure I 226.
 Ultrachinin II 327.
 Ultramikroskop I 27.
 Umbelliferon II 562.
 Umbellulon II 648.
 Umbellulsäure I 107.
 Umbilicarinsäure II 512.
 Unbilcarsäure II 507, 512.
 Umkehrung chemischer Reaktionen I 53.
 Uncinatsäure II 512.
 Unterphosphorige Säure II 914.
 Unterschwefelsäure II 916.
 Upas Antjar II 602.
 Uracil II 72.
 Uran II 858, 912.
 Urase II 108.
 Urease II 108.
 Urechitin II 609.
 Urechitoxin II 609.
 Ureide, Verarbeitung I 304.
 Urethan II 923.
 Urobilin I 463.
 Ursol D zum Oxydasennachweis II 469.
 Urson I 166; II 686.
 Urushisäure II 566.
 Uschinskys eiweißfreie Nährlösung II 96.
 Usnarsäure II 505.
 Usnarin II 505.
 Usnein II 515.
 Usnetinsäure II 504.
 Usninsäure II 503.
 Ustilagin II 278.
 Utilitätswerte der Aschenstoffe II 726.
- Vacciniin II 543.
 Valdivin II 605.
 Valeriansäure II 443, 639.
 Valerin II 314.
 Vanadin II 858, 913.
 Vanillin I 563, 567, 568, 577; II 551, 965.
 — Oxydation II 464.
 Vanillon II 553.
 Van 't Hoffsche Lösung II 940.
 Variolarsäure II 512.
 Variolarin II 509.
 Vasculose I 523, 562, 574.
 Vasicin II 314.
 Vauquelin II 318.
 Vellosin II 300.
 Ventilagin II 537.
 Ventosarsäure II 506.
 Verantin II 534.
 Veraschung II 878.
 Veratridin II 280.
 Veratrin II 280.
 Veratrol II 542.
 Veratrumsäure II 280, 338, 565.
 Verbenon II 676.
 Verdünnungsgrenze von Giften II 896.
 Vergiftung II 882.

Verharzen ätherischer Öle II 682.
 Verholzung I 572.
 Verkalkung bei Algenzellhäuten II 819.
 Verkieselung I 560; II 805.
 Verkorkung I 572.
 Vernin II 70, 80, 179.
 Vernonin II 614.
 Verseifungszahl I 110.
 Verteilungssatz I 39.
 Verwesungsfermente von Traube II 467.
 Verwundungsreiz und Atmung II 400.
 Vetiven II 685.
 Vetivenol II 685.
 Viburnin II 624.
 Vicin II 251.
 Vieirin II 624.
 Vignin II 149.
 Villosin 598.
 Vincetoxin II 609.
 Vinculationsatmung Detmers II 370.
 Vinylsulfid II 239.
 Viridine I 445.
 Viskose I 527.
 Vitalis Reaktion II 276, 311.
 Vitelline II 59, 147.
 Vitexin II 520.
 Vitin I 187.
 Vitoglykol I 187.
 Vitol I 187.
 Volemit I 213, 230, 361.
 Volutanskugeln II 76.
 Volutin II 76, 229.
 Vulpinsäure II 501.
 Vulpulin II 501.
 Wabenstruktur von Gallerten I 33.
 Wabentheorie I 35.
 Wachs, Arten I 183.
 — Bildung I 187.
 — chinesisches I 186.
 — von Früchten I 186.
 — aus Milchsäure I 183.
 — Produktion I 181.
 — Regeneration I 182.
 — Überzüge I 182.
 — in Zellen I 181.
 Wachstumsreize, chem. II 825, 892.
 Wärme, Produktion i. d. Atmung II 406.
 — — nach Verletzungen II 401.
 Wahlvermögen, quantitat. II 837.
 Wanderstärke I 392.
 Wanderungskoeffizient II 750.
 Warasfrüchte II 527.
 Wasser, Dissoziation I 50.
 Wasserdrüsen II 808.
 Wassergehalt und Atmung II 401.
 Wasserkonsum u. CO_2 -Assimilation I 425.
 Wasserkulturen I 16; II 838.
 Wasserpflanzen, CO_2 -Versorg. I 420.
 — Mineralstoffwechsel II 811.
 — Wurzeltätigkeit II 837.
 Wasserstoffbildung bei Pilzen I 490.
 Wasserstoffgärung I 291.
 Wasserstoffperoxyd, Giftwirkung II 916.
 — Nachweis II 475.
 — in Zellen II 466.

Wasserzersetzung durch Gewebe II 472.
 Webersches Gesetz bei Chemotaxis II 946.
 Weender Verfahren I 528.
 Weidelsche Reaktion II 73.
 Weingerbsäure II 575.
 Weinrot I 473.
 Weinsäure II 432, 433.
 Welmannsche Reaktion I 153.
 Wintergrünöl II 557.
 Wismutwirkung II 913.
 Wistarin II 604.
 Wrightin II 300.
 Wundharz II 631.
 Wurstersche Oxydasenreaktion II 468.
 Wurzeln, Atmung II 380, 386.
 — Aufnahme von N-Verbindungen II 212, 220.
 — Enzymsekretion I 397; II 876.
 Wurzelfilz II 836.
 Wurzelhaare II 836.
 — Infektion mit Knöllchenmikroben II 142.
 — Sekret II 454.
 Wurzel, Luftversorgung II 374.
 — Mineralstoffe II 831.
 — Resorption von Kohlenstoffverbindungen I 396.
 — — von Mineralstoffen II 834.
 — — von Nitrat II 215.
 — — von unlösl. Mineralstoffen II 869.
 — Saure Ausscheidungen II 873.
 — Sekrete II 835, 875.
 — spitze, Oxydase II 480.
 — Wirkung auf das Bodensubstrat II 877.
 Wurzelknöllchen, Aschenstoffe II 833.
 — als N-fixierende Organe II 135, 136.
 „Wurzelschwämmchen“ Decandolles II 835.
 Xanthalin II 352.
 Xanthein I 176.
 Xanthin (Blütenpigment) I 176.
 — Dippels I 469.
 — II 70, 179, 250.
 Xanthinoxidase II 953, 968.
 Xanthokarotin I 470.
 Xanthon II 513.
 Xanthonderivate II 512.
 Xanthophyll I 450, 458, 467, 469, 470; II 964.
 Xanthophyllidrin I 471.
 Xanthoproteinreaktion II 20.
 Xanthopuccin II 336.
 Xanthoresinotannol II 689.
 Xanthorhamnin II 515.
 Xanthostrumarin II 614.
 Xanthotrametin II 499.
 Xanthoxylin II 293, 620.
 Xanthoxyloin II 620.
 Xylan 514, 538, 564.
 Xylerythrinssäure II 499.
 Xylindein II 499.
 Xylochlorinsäure II 500.
 Xylochlorsäure II 500.
 Xylophilin II 545.
 Xylose I 208, 523, 540, 562, 565.

Xylose aus Nuklein II 68.
Xylostein II 613.

Yervasäure II 439.
Yohimbenin II 332.
Yohimbin II 332.
Yttriumwirkung II 909.

Zein II 2, 61, 152.

Zellkern, Beteiligung bei Oxydationen II 471.

Zellteilung und chemische Reizwirkungen II 891.

Zellwand bei Algen I 516.

— bei Bakterien I 506.

— Bildung I 583.

— Eiweißgehalt I 558.

— bei Flechten I 514.

— gerüst bei Phanerogamen I 522.

— Kalkgehalt II 794.

— Kalkoxalat II 418.

— Mineralische Einlagerungen II 559.

— bei Sekreträumen II 638.

Zeorin II 506.

Zeorinin II 506.

Zeorsäure II 506.

Zimtaldehyd II 19, 647.

Zimtalkohol II 646.

Zimtsäure II 565, 648.

Zimtsäuremethylester II 565.

Zimtsäurephytosterinester II 709.

Zingiberen II 684.

Zink, Vorkommen II 857.

— Giftwirkung II 909.

Zinn II 770, 858, 913.

Zirkoniumwirkung II 912.

Zitronensäure II 436.

Zitronensäuregärung I 272; II 436.

Zooamylum I 238.

Zoochlorellen I 488.

Zooxanthellen I 488.

Zuckeralkohole I 211.

Zucker, Aminoderivate I 214.

— bei Anaërobiose II 489, 493.

— -arten I 188.

— -blätter I 385.

— Bildung aus Eiweiß II 184.

— Elektive Verarbeitung I 192.

— Ester I 215.

— in Früchten II 450.

— Giftwirkungen II 123.

— im Nektar I 406.

— Oxydation ohne Spaltung II 415.

— bei Pilzen und Bakterien I 229.

— Reizwirkungen II 923.

— Resorption bei Bakterien I 239.

— — bei Blättern I 397.

— — bei der Keimung I 329.

— — bei Rhizomen I 360.

— — durch Wurzeln I 396.

— -rohr I 378.

— in Samen I 305.

— Sekretion I 405.

— Spaltung, unvollständige II 417.

— — vollständige II 455.

— -stimmung des Plasmas I 387.

— Verbindungen mit Alkalien und Erdalkalien I 213.

Zweige, Atmung II 381, 391.

— Austreiben I 380.

— Eiweißresorption II 197.

Zwiebeln keimende, Atmung II 391.

Zwischenwanddrüsen II 627.

Zymase I 255, 331, 362, 506; II 457, 953, 960.

Zymin I 257, II 84.

Zymoexcitatoren I 74.

Zymogene I 80.

Zymoglukase I 280.

Zymoglukonsäure II 416.

Zymolysin I 82.

Zymom II 61, 150.

Zymotoxische Gruppe II 89.

Zythozymase I 275.

Verzeichnis der Pflanzennamen.

- Abies** I 380, 442, 426, 565; II 178, 500, 574, 575, 584, 617, 629, 631, 639, 662, 664, 666, 670, 690, 694, 739, 740, 744, 763—71, 775—80, 795, 805, 813, 858.
Abrus I 90, 120; II 603, 741.
Acacia I 539, 555; II 284, 517, 573, 575, 582—84, 586, 598, 648, 685, 768—69, 772, 778, 780, 797, 969.
Acanthus I 307.
Acanthephippium I 446.
Acanthopanax I 566.
Acanthosicyos II 49.
Acarospora II 511.
Acer I 122, 378, 381, 408, 531, 534, 543; II 158, 198, 203, 701, 735, 759, 764—65, 771—72, 776—79, 788, 797, 801, 804, 806, 968.
Aceras II 560.
Acetabularia I 230, 364, 401, 560; II 4, 418, 819.
Achillea II 315, 442, 615, 632, 790.
Achras II 299, 453, 606, 708.
Achyranthes II 781.
Acocanthera II 300, 607, 608.
Acrocomia I 117.
Acolium II 510.
Aconitum I 361; II 265, 337, 349, 439, 481.
Acorus II 401, 592, 601, 644, 647, 682.
Actaea II 336.
Actinomyces II 126, 496.
Adansonia II 429, 735, 955.
Adenanthera I 120.
Adhatoda II 314.
Adiantum II 560.
Adlumia II 344, 345.
Adonis I 211; II 439, 602, 790, 801, 846.
Adoxa I 368, 373.
Aegiceras I 307; II 809.
Aegiphila I 125.
Aegle II 547.
Aërobacter II 130, 365.
Aesculus I 97, 122, 308, 382, 530, 549; II 158, 198, 380, 516—17, 542, 563, 575, 584, 599, 735, 737, 739—40, 743—44, 746—47, 763, 765, 772—77, 781, 802, 828.
Aethusa II 297.
Afzelia I 178.
Aganosma II 608.
Agaricus I 232, 237, 510; II 79, 408—09, 498—99, 716.
Agave I 407, 570, 578; II 380, 597, 801, 868.
Ageratum II 560.
Agropyrum I 360.
Agrostemma I 118, 308, 393, 531; II 156, 596, 598, 734.
Agrostis I 367.
Ailanthus I 382, 546; II 518, 620.
Ajuga II 795.
Alaria I 520.
Alangium II 299.
Albizzia II 284, 531, 598.
Albuca II 5.
Aldrovandia II 224.
Alectoria II 510—11.
Aleurites I 97, 101, 121, 306, 363; II 147, 158, 735, 739—40.
Allagi I 224—25.
Alisma II 380.
Allamanda II 608.
Allanblackia I 101, 123.
Alliaria II 238.
Allium I 138, 354, 368, 373, 385—86, 399, 533, 543; II 190, 195, 202, 233, 239, 391, 436, 517, 752, 755, 850, 854, 923.
Alnus I 126, 203, 533, 566; II 136—37, 143, 197, 575, 583—84, 586, 734, 738, 740, 829.
Alocasia I 137, 369; II 191, 706.
Aloë I 426, 468, 570, 578; II 447, 530, 532, 689.
Alopecurus I 96.
Alphonsea II 342.
Alpinia I 369, 534; II 191, 522, 565, 623, 681, 753.
Alstonia II 300, 779—80, 957.
Althaea I 361, 474, 501; II 193.
Alyxia II 560.
Amanita I 148, 161, 171, 232; II 442, 509, 717, 956.
Amaranthus II 217, 421, 844, 861.
Amaryllis II 281.
Ambrosia I 534; II 202.
Amelauchier II 252, 397.
Ammi II 606.
Anonium I 308, 531; II 156, 623, 665, 669, 734.

- Amorpha I 472; II 364, 684.
 Amorphophallus I 370, 380; II 704;
 s. auch Conophallus u. Hydrosme.
 Ampelopsis I 473—74; II 440, 542.
 Amygdalus I 97, 101, 390, 531; II 149,
 739—40, 742—43.
 Amylobacter I 242, 285—86; II 491; s.
 auch Bacill. Amylobacter.
 Amylomyces I 287, II 103, 497.
 Anyris II 684—86, 697.
 Anabaena II 230, 900, 962.
 Anacardium I 122; II 621.
 Anacyclus II 315.
 Anagallis II 167, 600.
 Anagyris II 285—86, 619.
 Ananirta I 118, 571; II 341, 618, 753,
 828.
 Ananas II 167, 428, 436, 453, 830.
 Anastrocladus II 295.
 Andira II 199, 399, 531, 585.
 Andromeda I 534; II 202, 517, 606.
 Andropogon II 643, 646, 650, 652, 654,
 656—57, 664, 670, 685, 805.
 Androsaeumum I 137.
 Anemone II 395, 619.
 Anethum II 642, 644, 662, 665, 735,
 740, 744, 781, 804, 828.
 Angelica II 639, 664.
 Angiopteris II 429.
 Angosturarinde II 293.
 Angracum II 560.
 Anhalonium II 296.
 Anisodus II 310.
 Anisosperma II 955.
 Anona II 342, 453.
 Anthenis I 170; II 443, 632, 639, 686.
 Anthocephalus II 333.
 Anthocercis II 308, 311.
 Anthoceros I 478.
 Anthocleista II 970.
 Anthoxanthum I 96, 116; II 560.
 Anthriscus II 168, 638.
 Anthyllis II 141.
 Antiaris II 602, 702—03, 706.
 Antidesma II 294.
 Antirrhinum II 612.
 Apeiba I 122.
 Aphanamixis II 294.
 Apios I 139, 370, 535; II 191.
 Apium I 139, 191—92, 361, 543, 535;
 II 519, 635, 649, 662, 754—55.
 Apilotaxis II 648.
 Apocynum II 608.
 Aquilegia II 257, 337.
 Arachis I 101, 120, 128, 306, 531, 543;
 II 154, 157, 287, 735, 737.
 Aralia II 600, 606, 685.
 Arariba II 332.
 Araucaria II 695.
 Arbutus II 452, 583.
 Archangelica I 170, 361.
 Aretium I 126, 138, 364; II 192.
 Arctostaphylos II 442, 517, 543, 570, 686.
 Arcyria I 508.
 Ardisia II 532.
 Arduina II 300.
 Areca I 328; II 265, 279, 586.
 Arenga I 378.
 Argania I 124.
 Argemone II 353, 705.
 Ariocarpus II 296.
 Arisarum II 596.
 Aristolochia I 165, 169; II 284, 802.
 Aristotelia II 621.
 Armillaria II 408.
 Armoracia I 535, 543; II 191, 234, 474,
 753, 755, 804.
 Arnica I 170, 364; II 443, 626, 639, 645.
 Arrhenatherum I 116, 367.
 Artabotrys II 342.
 Artemisia I 158; II 315, 434, 614, 625
 —26, 636—37, 642, 662, 677.
 Artocarpus I 91; II 48, 453, 521—22,
 573, 597.
 Arum II 257, 379, 406, 458, 596.
 Arnudo I 368; II 850.
 Asarum II 643—44.
 Asclepias I 385, 426; II 609, 623, 702
 —03, 706, 709.
 Ascophyllum I 519; II 818.
 Asimuna II 342.
 Asparagus I 117, 177, 328, 354; II 173,
 189, 193, 199, 551, 553, 737, 760—61.
 Aspergillus I 232, 240, 244, 248, 272,
 275, 277, 279—80, 282, 284, 286, 289,
 294, 297, 299, 304, 510, 513; II 79
 —80, 84, 86, 94, 125, 274, 401, 403
 —04, 407, 423, 436, 462, 464, 477,
 481, 487, 496—97, 538, 567, 571, 715,
 725, 727—28, 730, 884, 886, 888, 892,
 895, 898, 900, 907, 910, 912—14, 920
 —21, 931, 951.
 Asperula II 560, 576.
 Aspidistra II 382.
 Aspidium I 438; II 447, 574, 586, 615,
 617.
 Aspidosperma II 300, 583, 769.
 Asplenium II 807.
 Astasia I 399, 402.
 Aster II 781, 810.
 Astragalus I 223, 543, 549, 555; II 603.
 Astrapaea I 398.
 Astrocarum I 117, 328.
 Asystasia II 314.
 Atherospermum II 342, 777.
 Athyrium II 615.
 Atractylis I 365; II 614, 685.
 Atropa II 265, 309, 420, 434, 481, 563.
 Aucuba I 329; II 606.
 Aurelia I 179.
 Auricularia II 408.
 Avena I 116, 308, 335, 367, 530, 544;
 II 149, 156, 160, 218, 279, 281, 287,
 380, 551, 601, 733, 737, 739, 740—41,
 743—44, 746—47, 783—84, 791, 799,
 833, 843—44, 848, 864—65, 867, 972.
 Averrhoa II 453.
 Avicennia I 307.
 Azadirachta I 121.
 Azalea II 606.
 Azolla I 584.
 Azotobacter I 238; II 128, 130, 229, 968.

- Baccharis** II 315.
Bacillus acidi lactici I 264, 268; II 422.
 — acidi laevolactici I 264.
 — aethylicus I 248.
 — Amylobacter I 238, 286, 290—91, 301.
 — amylozyme (Perdrix) I 248, 286; II 492.
 — Anthracis I 285; II 82, 99, 396, 471, 488, 491, 897—98, 900—01, 926—27, 930—31.
 — boeopricus I 275, 281, 285, 303; II 490.
 — botulinus II 492.
 — butyricus II 303; II 492.
 — carotovorus II 360.
 — cavicida I 273.
 — corallinus II 422.
 — cyaneofuscus II 495.
 — cyanogenes I 301; II 495.
 — Delbrückii I 269.
 — diphtheriae I 507; II 75, 712, 900, 903.
 — Ellenbachensis II 131.
 — erythrematis nodosi II 75, 712.
 — esterificans II 93.
 — ethacetosuccinicus I 241—42.
 — ethaceticus I 241—42, 245—46, 248, 303.
 — ferrugineus I 291.
 — fluorescens I 301; II 108, 113, 422.
 — fuchsianus II 98.
 — holobutyricus II 961.
 — ianthinus II 470.
 — icterogenes II 359.
 — indigogenes II 365.
 — killensis II 494.
 — lactis aërogenes I 273, 281, 302; II 130, 365, 422; s. auch Aërobacter.
 — mallei II 75, 712.
 — marsiliensis II 359.
 — Megatherium I 275; II 110, 114, 131.
 — mesentericus vulgatus I 273, 275, 285, 291—92; II 379, 416—17, 968.
 — methylicus I 298.
 — murisepticus II 359.
 — mustelae septicus II 359.
 — mycoides II 111, 422, 968.
 — nobilis II 968.
 — oedematis maligni I 248; II 491.
 — oligocarbophilus I 298.
 — orthobutylicus I 241, 246, 275, 281; II 492—93.
 — pestis II 900, 930.
 — pneumoniae I 143, 241—42, 245—46, 267, 272, 275, 281, 285, II 75, 365, 459, 712—13, 720.
 — polychromogenes II 495.
 — praepollens II 113.
 — Proteus I 275; II 92, 107.
 — putrificus II 491.
 — pyocyanus I 272, 285, 301; II 82, 99, 110, 113, 359, 479, 494—95, 720, 918, 921, 956.
 — radiobacter II 130.
 — ranicidus II 75.
 — rhinoscleromatis II 75, 713.
 — **Bacillus** ruber indicus II 720.
 — Stutzeri II 114.
 — suaveoleus I 273.
 — subtilis I 238, 263, 275, 303, 507; II 99, 111, 416, 422, 483, 930, 968.
 — tartricus I 241, 272, 275, 285, 302; II 110.
 — tetani II 75, 483.
 — thermophilus II 407.
 — tuberculosis I 82, 143, 241, 244, 288, 301, 507; II 75, 99, 424, 712—13, 720, 903, 922.
 — tumescens II 99.
 — typhi II 82, 110, 113, 359, 488, 904—05, 924, 950.
 — virens I 486.
 — viridans I 486.
 — viridis I 486.
 — viscosus sacchari I 507.
 — viscosus vini I 271.
Backhausia II 654.
Bacterium aceti II 416, 422, 459, 460.
 — acetigenum II 460.
 — acetosum II 460.
 — actinopelte II 114.
 — Beijerinckii II 142.
 — Bischleri I 267.
 — brunneum II 470, 495.
 — chlorinum I 486.
 — chrysogloia I 180.
 — cinnabareum II 470.
 — coli commune I 241, 245—46, 265, 268, 281, 285, 288; II 92, 99, 110, 113, 359, 388, 422, 459, 488, 720, 924.
 — denitrificans I 244, 301; II 112.
 — egregium I 180.
 — enteritidis II 459.
 — fimbriatum II 100.
 — formicicum I 489.
 — Hartlebii II 114.
 — industrium II 460.
 — Kützingianum II 422, 460.
 — lobatum II 114.
 — oxydans I 286, 288; II 416, 460.
 — Pasteurianum I 422, 459.
 — phosphoreum II 409—10.
 — photometricum I 486.
 — prodigiosum I 507; II 81, 86, 99, 285, 712, 720, 494—95, 903, 921.
 — radiceicola II 137.
 — sulfureum II 484—85.
 — Termo II 946, 948, 951.
 — ureae II 108.
 — vernicosum II 99, 107.
 — xylum I 208, 211—12; II 416, 422, 459.
Bactris I 117; II 407.
Baeomyces I 179.
Balanites II 599.
Balanophora I 181; II 814.
Balsamodendron II 689, 691.
Bambusa I 378; II 197, 760, 773, 793, 795, 802, 804.
Bangia I 484—85.
Banksia II 583.
Baphia II 619.

- Baptisia II 285, 364, 604.
 Barbaraea II 236.
 Barbula I 521.
 Barosma I 581; II 546, 557, 680—81, 801.
 Barringtonia II 600.
 Bartschia I 394, 490; II 227.
 Basanacantha I 377, 385.
 Basidiobolus I 299; II 103, 931.
 Basilicum II 652.
 Bassia I 406; II 442, 600, 702, 736.
 Batatas I 361; II 756.
 Bauhinia I 120.
 Beggiatoa I 238; II 412, 484, 915, 971.
 Begonia I 454.
 Beilschmiedia II 644.
 Berberis II 201, 266, 339—40, 428, 452.
 Bergenia I 212.
 Bertholletia I 101, 124; II 4, 146, 149, 158.
 Beta I 118, 138, 169, 223, 308, 331, 362, 367, 370, 373, 375, 391, 393, 474, 531, 535, 538, 543—44, 546, 548, 555, 579; II 156, 177, 191—92, 194, 200, 218, 386, 421—22, 429, 432, 435, 437—440, 463, 478, 542, 551, 553, 568, 575, 698, 734, 737—38, 740—41, 744—45, 753, 755—57, 782, 784—85, 790—91, 793, 796—98, 800, 802—03, 810, 826, 844—45, 847, 856—58, 861, 866.
 Betula I 117, 381, 531, 533, 543, 565; II 156, 203, 283, 557, 584, 588, 686, 698, 734, 761—62, 764—66, 768—71, 773, 775—80, 785, 791, 796—98, 802, 804—05.
 Biatora II 503, 718, 732.
 Bidaria II 609.
 Bignonia I 125; II 227, 526.
 Bixa II 621.
 Blaberopus II 300.
 Blastenia II 510.
 Blechnum I 522, 581.
 Bletia II 364.
 Blighia I 122.
 Blumea II 670.
 Bobbea II 333.
 Bocconia II 344—46, 705.
 Boehmeria I 570.
 Boletus I 147—48, 161, 171, 231—33, 510; II 78—79, 465, 498—99, 716—17.
 Bombax I 570.
 Bonnemaïsonia II 822.
 Borassus I 326.
 Borreria II 333, 387.
 Boswellia II 662, 664, 666, 683.
 Botrytis I 91, 293—94; II 890, 895, 944.
 Botryophora I 401.
 Boussingaultia I 139; II 191.
 Bovista II 514, 717.
 Bowdichia I 171.
 Brasenia I 581.
 Brassica I 97, 101, 104, 118—19, 126, 136, 138, 372, 473, 531, 533, 535, 543; II 154, 157, 191, 202, 218, 234, 237, 380, 385, 392, 401, 471, 619, 734, 737, 739—42, 744, 750, 753, 755—56, 758, 781—82, 784, 788, 790—91, 793, 796—98, 800, 802—05, 839, 957.
 Briaraea II 400.
 Briza II 795.
 Bromus I 116, II 790.
 Brosimum I 183; II 702—04.
 Broussonetia I 560, 570.
 Brucea I 121, 168; II 294, 957.
 Brunfelsia II 308, 311—12.
 Bryonia II 218, 315, 613.
 Bryophyllum I 427—28; II 430.
 Bryopsis I 478, 484.
 Buchanania I 122.
 Bulbochaete I 178.
 Bulgaria I 293.
 Bulnesia II 697.
 Buphthalmum II 316.
 Bupleurum I 137; II 380.
 Butea I 157, 531; II 518, 521, 592, 735.
 Butyrospermum I 124.
 Buxus II 294, 380, 769.
 Byblis II 224.
 Cabomba I 581.
 Cacalia I 500.
 Cactus II 793.
 Caesalpinia I 120; II 523, 570, 572, 586, 619, 766.
 Cajanus II 157, 735.
 Caladium I 182.
 Calamagrostis I 361.
 Calamintha II 680.
 Calamus II 689, 691, 782, 802, 805.
 Calanthe II 364.
 Calendula I 174, 957.
 Calliandra II 598.
 Calligonum II 837.
 Callitriche I 422.
 Callitris II 645, 695.
 Callopisma II 502, 510.
 Calluna II 517, 539, 576, 606, 800, 802, 805.
 Calocera I 179.
 Calophyllum I 123; II 955.
 Calotropis II 708.
 Caltha II 302, 336, 380, 957.
 Calycanthus II 341, 602.
 Calycium II 502, 510.
 Camellina I 104, 119, 136; II 157.
 Camellia I 306; II 158, 599, 735, 737; s. auch Thea.
 Cananga II 641, 645, 652—53, 683.
 Canarium II 697.
 Canavalia I 120; II 157.
 Candalaria II 502—03.
 Canella II 775.
 Canna I 338, 354, 364, 386.
 Cannabis I 97, 100, 117, 127, 157—58; II 149, 156, 283, 287, 302, 385, 389, 393, 685, 690, 734, 737, 739—40, 744, 936.
 Cantharellus I 230, 510, 514; II 79, 429, 432, 716—17.

- Capea I 520; II 228.
 Capparis I 549; II 517.
 Capsella II 168, 603, 804.
 Capsicum I 124, 157, 532—33; II 158, 201, 623, 736, 828, 856, 957.
 Caragana I 120.
 Caraipa I 123.
 Carapa I 101, 121; II 620.
 Carduus II 846.
 Carex I 333; II 380, 795.
 Carica I 124; II 2, 49, 167, 233, 295, 453, 605, 701, 704.
 Carissa II 300, 608.
 Carlina II 648, 685.
 Carpinus I 381, 430, 533; II 203, 380, 773, 776, 778—79, 795, 806, 858.
 Carpotroche I 124.
 Carthamus I 126; II 49, 626, 955, 957.
 Carum I 124, 361; II 641, 662, 665, 735, 740, 744, 828.
 Carya II 516.
 Caryocar I 123.
 Casimiroa I 168; II 293.
 Cassia I 120, 326, 531; II 157, 516, 529—31, 581, 734.
 Castanea I 97, 117, 308, 379, 530, 565; II 156, 380, 570, 575, 582—83, 585, 734, 739—40, 744, 785, 791, 796, 798, 804—05, 969.
 Castanopsis II 583, 586.
 Castilloa II 704, 709.
 Casuarina II 583.
 Catalpa I 434; II 558, 612.
 Catha I 385; II 242, 295, 709.
 Caulerpa I 518, 580, 584.
 Cayaponia II 955.
 Ceanothus II 295.
 Cecropia II 602, 704.
 Cedrela II 769, 772, 777, 780.
 Cedrus II 430, 684.
 Ceiba I 123.
 Celastrus I 377; II 605.
 Celosia II 284, 360, 772.
 Centaurea II 316, 614, 626, 790.
 Cephaëlis I 370, 535.
 Cephalanthus II 332, 437, 601, 613.
 Cephalothecium II 94.
 Cephalotus II 226.
 Ceramium II 818.
 Ceratium I 517.
 Ceratodon II 227, 815.
 Ceratonia I 326, 355; II 442—43, 453, 583, 619, 734, 787, 828.
 Ceratopetalum II 560, 592.
 Ceratophyllum I 421, 434; II 812.
 Ceratopteris II 935.
 Ceratozamia II 407.
 Cerbera II 608.
 Cereus I 426; II 295, 382, 600.
 Ceriops II 584.
 Cestrum II 314.
 Cetraria I 514—15; II 435, 509, 511, 718.
 Chaerophyllum I 138; II 191, 642.
 Chaetoceras II 409.
 Chaetomella I 294.
 Chaetomium I 294.
 Chaetophora I 518.
 Chamaelirium II 597.
 Chamaerops I 328.
 Chantransia I 485.
 Chara I 559, 584; II 579, 812, 818—19.
 Chasmanthera II 339, 341.
 Cheiranthus I 398; II 526, 603, 619.
 Chelidonium I 317; II 339, 345—46, 429, 432, 434, 437, 439, 704—05.
 Chenopodium I 97, 118, 308, 531, 533; II 156, 202, 735.
 Chimaphila II 517.
 Chiococca I 368; II 561, 613.
 Chionanthus II 607.
 Chione II 555.
 Chisocheton II 620.
 Chlamydococcus I 179.
 Chlamydomonas II 824, 934.
 Chlamydomucor I 81, 276.
 Chlorangium II 419, 718.
 Chlorella I 478; II 230, 962, 964, 969.
 Chlorococcum I 403.
 Chlorophora II 521.
 Chlorosplenium II 499.
 Chlorothecium II 387.
 Chloroxylon II 294.
 Chondrioderna II 948.
 Chondrus I 520; II 818, 820.
 Chorisia I 123.
 Chromatium I 486; II 413, 947.
 Chromola I 179, 482.
 Chroococcus I 516.
 Chrysanthemum I 170; II 316.
 Chrysophyllum II 583, 600 603.
 Cicca II 453.
 Cicer I 120, 158, 308; II 157, 421, 442, 856.
 Cichorium I 138, 364, 534; II 192, 202, 614, 736, 738, 740, 744, 754—56, 782, 784, 790—91, 793, 796—98, 800, 802—03, 844.
 Cicuta I 138; II 622, 640, 646.
 Cinchona I 170; II 266, 269—70, 322, 328—29, 568, 576, 613, 624, 776—81.
 Cinna II 560.
 Cinnamomum I 535; II 643—44, 647—48, 653, 662, 664, 666, 670, 672, 683, 775, 778.
 Cirsium II 605, 846.
 Cissampelos II 341—42.
 Citriosma II 618.
 Citrosma II 618.
 Citromyces I 272, 301; II 436, 931.
 Citrullus I 125; II 453, 613.
 Citrus 121, 426, 533 548; II 360, 436, 452—53, 546—47, 564, 620, 636—40, 648—50, 652—54, 656—57, 662, 666, 669—70, 684, 766, 769, 795, 820—30, 957, 964.
 Cladonia I 439, 514—515; II 499, 503—05, 507, 509—10, 512, 718.
 Cladophora I 404, 437, 580; II 579, 812, 815, 820, 933.
 Cladothrix II 408, 496.
 Cladosporium I 281, 294; II 103, 931.
 Cladostephus II 818.

Cladrastis I 565.
Clathrocystis I 486.
Clavaria II 716.
Claviceps I 147, 161, 171, 231, 513;
 II 80, 260, 277, 440, 442, 497, 717.
Claytonia I 406.
Clematis II 49.
Climacium II 227, 815.
Clitocybe I 230; II 409.
Closterium II 820.
Clostridium II 129, 491, 968.
Cnicus II 626, 846.
Cochlearia I 138; II 236, 619.
Cochlospermum I 553, II 965.
Cocos I 97, 116—17, 328, 530, 538, 570;
 II 149, 151, 156, 470, 733, 737—40,
 743—44.
Codium II 4, 823.
Coelocline II 339.
Coelospermum II 613.
Coffea I 125, 306, 328, 354, 472, 532,
 534; II 158, 202, 242, 245, 247, 251,
 269, 453, 561, 736, 739—40, 744,
 856, 969.
Coix II 737.
Cola I 308, 532; II 158, 222, 242, 245,
 249, 592, 735, 737.
Colchicum I 117, 167; II 265, 279, 790,
 795.
Coleus I 473.
Collema I 515; II 718.
Collybia I 230, 232.
Colocasia I 137, 369—70, 534; II 191,
 752, 756.
Colpoon II 517.
Colubrina I 535; II 197, 599.
Colutea II 285.
Commiphora II 691.
Conferva II 579, 820, 923, 934.
Conioeybe II 503.
Conium II 265, 270, 297, 561, 793.
Conophallus I 137, 206, 534; II 191, 756.
Convallaria II 601.
Convolvulus II 5, 381, 610.
Copaifera II 525, 684, 695.
Copernicia I 116, 184.
Coprinus II 716.
Coptis II 336, 339.
Corallina II 817, 819.
Corallorhiza I 395.
Corchorus I 543, 565, 570; II 481, 575,
 605.
Cordia II 199, 611.
Cordyceps II 85.
Coreopsis II 957.
Coriandrum I 124; II 653, 666, 735,
 740, 744, 828.
Coriaria II 605.
Cornus I 473; II 197, 517, 622.
Coronilla I 120; II 285, 561, 604.
Cortinarium II 499.
Corydalis II 342, 435.
Corylus I 117, 393, 579; II 149, 156,
 197, 200, 776, 826.
Corynanthe II 331, 970.
Coryneum I 557.

Corynocarpus I 206; II 605.
Coscinium II 341.
Cosmarium I 514.
Cotoneaster II 252.
Cotylanthra I 395.
Cotyledon I 428.
Coula I 117.
Coumarouna I 120.
Covellia II 284.
Crambe II 810, 864.
Crataegus I 543; II 252, 517.
Crepis II 549, 646.
Crescentia II 623.
Cressa II 808.
Crocus I 177; II 928, 957.
Crossopteryx II 331.
Crotalaria II 288, 364.
Croton I 91, 101, 121; II 621, 685.
Crozophora II 508.
Cryptocarya II 342.
Cryptomeria I 565; II 127, 137, 178,
 686, 850.
Cucumis I 125, 532, 543; II 48, 167,
 315, 614, 624.
Cucurbita I 101, 125, 127, 157, 335,
 386, 498, 532, 552; II 149, 153, 158,
 171—73, 176—77, 179, 218, 383—84,
 392, 474, 829, 916.
Cuminum II 640, 646.
Cnpania II 599.
Cuphea I 581.
Cupressus II 826.
Curanga II 611.
Curcuma I 373; II 191, 527, 664, 681,
 753, 956, 965.
Cuscuta I 395, 490, 534; II 202, 269,
 611, 813—14.
Cusparia II 293, 685.
Cyathea II 817.
Cycas I 168, 115, 308, 379; II 137, 601.
Cyclamen I 223, 362, 535; II 192, 600,
 754.
Cyclanthera II 943.
Cyclea II 341.
Cyclopia II 582.
Cydonia I 119, 539, 543, 548; II 252.
Cymopolia II 819.
Cynanchum II 706.
Cynara I 363; II 49, 737, 795, 802.
Cynodon II 804.
Cynoglossum II 301.
Cynometra II 530.
Cynomorium I 327.
Cyperus I 137, 367, 534; II 190, 592,
 802.
Cypellum II 502.
Cypripedium I 368.
Cyrtosiphonia I 301.
Cyrtosperma II 257.
Cystococcus I 403—04, 479; II 230, 387.
Cystoseira II 228, 520, 818, 910.
Cytisus I 533; II 285, 526, 782, 957.
Dacrydium II 695.
Dacryodes II 664.
Dacrymyces I 179.

- Daedalea* I 510, 513.
Dahlia I 364, 373—74, 376; II 172, 192, 381, 446, 462, 759.
Dammara II 695.
Danais II 613.
Daphnandra II 342.
Daphne II 562, 776—77.
Daphniphyllum II 294.
Darwinia II 652—53.
Dasya I 484.
Datisca II 137, 514.
Datura I 124; II 49, 222, 264—66, 268—69, 311, 401, 970.
Daucus I 138—39, 170, 172, 535, 546; II 191, 380, 681, 733, 735, 738, 740—41, 744, 754—56, 782, 790, 793, 796, 798, 800, 802, 957.
Debaasia II 342.
Delesseria II 818.
Delphinium II 265, 337, 439, 519, 522.
Dematium I 276, 513; II 103, 931.
Dendrobium II 648.
Dendroctonus II 509.
Derbesia I 584.
Derris II 604—05.
Deutzia I 560.
Dialium II 422.
Dialyanthera I 118.
Dianthus II 643, 800, 833.
Dicentra II 344.
Dicranum I 521; II 227, 815.
Dietydium I 237.
Dictyota I 402, 464.
Dictyostelium I 301; II 100, 895.
Didymium I 247, 507.
Dielfenbachia I 373.
Diervilla I 407.
Digitalis II 350, 481, 520, 611.
Dinobryon I 400.
Dioscorea I 138, 369, 531; II 62, 190—91, 281, 597, 753, 755—56.
Dionaea I 446; II 224, 943.
Diospyros I 325, 571; II 452, 480, 590.
Diploicia II 510—11.
Dipsacus II 808, 828.
Dipterocarpus II 689.
Dipteryx II 560.
Dischidia II 808.
Discoplea II 409.
Disoxylon II 620.
Ditiola I 180.
Dolichos I 120; II 157, 735.
Doona II 691.
Dorema II 689.
Dorstenia I 368; II 561.
Dracaena I 367; II 597.
Dregea II 609.
Drimys I 185; II 618.
Drosera I 490; II 223, 594, 808, 904, 919, 928, 941—43.
Drosophyllum I 363, 379; II 224, 943.
Dryobalanops II 670.
Duboisia II 308—09, 311.
Duranta II 601.
Durio II 453.
Durvillea II 818.
Ecballium II 614.
Echeveria II 431, 582.
Echinocactus II 295—96.
Echinocereus II 295.
Echinops I 126; II 316.
Echites II 364, 706.
Echium II 301, 576.
Ecklonia II 818.
Ectocarpus I 519.
Ehretia II 364, 611.
Elaeagnus II 126, 136—37, 144.
Elaeocarpus II 599.
Elaeis I 116, 328, 530, 538; II 154, 733.
Elaphomyces I 237, 514.
Elatostemma II 284.
Elettaria I 117; II 828.
Elodea I 422, 430, 434, 439, 441—42, 444, 489, 533; II 202, 376—77, 399, 402, 811—12, 890—91, 918, 963.
Embelia II 623.
Empusa I 513.
Enkyanthus II 565.
Entada II 598.
Enterolobium II 598.
Enteromorpha I 441, 520; II 228, 818.
Ephedra II 278, 795.
Epidendrum I 438.
Epicoccum I 294.
Epigaea II 606.
Epilobium II 380.
Epimedium I 368.
Epiphyllum II 147, 295.
Epipogon I 395.
Equisetum I 522, 560; II 278, 429, 439, 816—17, 866.
Erica I 581; II 606, 795, 797, 802, 805, 865.
Erigeron II 662.
Eriobotrya I 433; II 252, 441, 452.
Eriodictyon II 582, 623.
Eriophorum II 782.
Eriostoma II 613.
Erisimum II 284, 603.
Erisyphe I 509.
Eritrichium II 536.
Eryum II 147.
Eryngium I 385.
Erythraea II 388.
Erythraea II 607.
Erythrina II 288, 605.
Erythronium I 138, 369, 534; II 190, 752.
Erythrophloeum II 228.
Erythroxylon I 170; II 288, 526, 558, 565, 582.
Esenbeckia II 613.
Eschscholtzia II 344—46, 353, 434, 705.
Euaetis II 819, 822.
Eubacillus I 486.
Eucalyptus I 457; II 517, 574, 582—83, 592, 628, 640, 652, 654, 656, 664, 666, 681—82, 685, 787.
Euchresta II 285.
Eucladium II 812.
Eugenia II 557, 586, 605, 621—22, 640, 642—43, 684.

- Euglena I 178, 237, 399, 489, 516; II 927, 948.
 Eupatorium II 364, 614, 624, 760.
 Euphorbia I 122, 475; II 4, 158, 269, 294, 430, 563, 699, 701—04, 706—07, 801, 972.
 Euphrasia I 394, 490; II 813, 853, 894.
 Eurotiopsis 247, 258, 275, 279—81, 287, 299, 301; II 961.
 Eurotium II 932.
 Euryangium II 639.
 Eurybia II 615.
 Evernia I 439, 515; II 501, 503—04, 506, 511, 718.
 Evodia II 339.
 Evonymus I 122, 140, 377, 408, 500; II 377, 382, 391, 429, 432, 437, 605, 968.
 Excoecaria II 621.
 Exostemma II 613.
 Faba I 308, 328; II 140, 183, 188, 210, 401, 437, 462, 740, 743, 789—90, 856, 858; s. auch Vicia.
 Fabiana II 308, 311, 564.
 Fagopyrum I 97, 117, 157—58, 308, 386, 477, 530, 539; II 156, 426, 517, 734, 737—40, 734—44, 833, 839, 850, 856, 867, 870.
 Fagara II 526.
 Fagraea II 322.
 Fagus I 117, 379, 533, 543, 565—66, 577; II 156, 203, 380, 558, 573, 584, 588, 734, 738, 740, 744, 762—72, 776—80, 785, 788, 791, 798, 800—04, 829, 842, 848, 955.
 Fegatella II 228, 814—15.
 Feronia II 965.
 Ferreirea II 199.
 Ferula II 683, 689.
 Festuca I 367; II 795, 856.
 Fibraurea II 341.
 Ficus I 91, 183; II 49, 156, 201, 284, 384, 597, 702—04, 709, 745, 829—30.
 Fissidens II 387.
 Fistulina II 716.
 Flacourtia II 453.
 Flemingia II 527.
 Foeniculum II 642, 644, 645, 646, 676, 735, 740, 744, 828.
 Fontinalis I 521; II 387, 815.
 Forsythia II 606.
 Fouquiera I 185.
 Fragaria I 532; II 201, 429, 436, 452, 558, 829—30, 955.
 Franciscea II 314.
 Frankenia II 808—09.
 Frankia II 126.
 Frasera II 513.
 Fraxinus I 124, 225, 377, 382, 398, 532, 543; II 158, 299, 364, 380, 564, 582, 735, 766, 802, 805, 869.
 Fritillaria I 406; II 281.
 Frullania I 472.
 Fuchsia I 406; II 208.
 Fucus I 150, 178, 401, 483, 518, 521; II 229, 378, 387, 818, 821, 934, 951.
 Fuligo I 233, 286, 508; II 76, 87, 442, 714, 945, 948.
 Fumago II 931.
 Fumaria II 344, 435.
 Funaria I 489; II 227, 815.
 Furcellaria II 818.
 Fusarium II 497, 501.
 Fusicladium I 276.
 Fusicporium II 125, 501.
 Gadelupa I 120.
 Gagea II 592.
 Galanthus I 363, 385.
 Galaxaura II 819.
 Galearia II 294.
 Galega II 364.
 Galeobdolon II 804.
 Galeopsis II 520, 795.
 Galium II 49, 560, 576, 856.
 Garcinia I 123; II 453, 526.
 Gardenia I 549.
 Garrya II 299.
 Gasparrinia II 502, 510.
 Gasteria II 447.
 Gastrodia II 814.
 Gastrolobium II 604.
 Gaultheria II 543, 557, 606, 666.
 Geaster I 513.
 Geissospermum II 300.
 Gelsemium II 321, 563—64, 623, 970.
 Genipa II 377, 385.
 Genista I 425; II 142, 287, 520, 790.
 Gentiana I 225, 317, 361—62, 371, 385, 548; II 513, 576, 607, 623, 801.
 Geoffroya II 339, 531.
 Geoglossum II 716.
 Geonoma II 648.
 Geranium I 475; II 168, 237, 420.
 Geum II 957, 972.
 Gigartina I 520.
 Gilia I 472.
 Gingko I 95, 306—07, 433, 565; II 78, 442—43.
 Girardinia I 90.
 Gladiolus II 402.
 Glancium I 118; II 345—46, 435, 795.
 Glaux II 809.
 Glechonina II 202.
 Gleditschia I 120, 308, 326, 356, 531; II 140, 157, 284, 589, 734, 828.
 Globularia II 565, 613.
 Gloeocapsa I 516—17; II 819.
 Gloeocystis I 516.
 Gloeosporium II 921.
 Gloeotrichia I 400.
 Gloriosa II 281.
 Gloxinia II 447.
 Glyceria I 430; II 257.
 Glycine I 120, 157—58, 223, 531; II 141, 157, 737, 744—45; vgl. auch Soja.
 Glycyrrhiza I 361; II 193, 603, 755.
 Gomontia II 822.
 Gomphocarpus II 384.
 Gomphonema II 820.
 Gonium I 478.

- Gonolobus II 609.
 Goodyera I 317, 395, 446.
 Gossypium I 101, 122, 158, 306, 532;
 II 144, 149, 154, 158, 518, 548, 627/
 735, 738—44, 781, 797, 802, 858, 969.
 Gottschea I 472.
 Gouania II 295.
 Goupia I 140.
 Gourliacea II 772.
 Gracilaria I 150, 520—21; II 229, 818.
 Granulobacter I 238, 286, 303; II 130,
 482, 491—93.
 Graptophyllum II 314.
 Gratiola II 611.
 Greenia II 333.
 Grimmia I 521.
 Grindelia II 316.
 Grumilea II 333.
 Guajacum II 599, 685, 696.
 Guatteria II 342.
 Guilielma II 603.
 Guizotia I 125; II 158.
 Gyalolechia II 502.
 Gymnema II 257, 567, 609, 638.
 Gymnocladus II 452.
 Gymnogramme II 182, 615, 949.
 Gynocardia I 123, 532; II 158, 259, 735,
 969.
 Gypsophila II 592, 596, 598.
 Gyromitra II 78.
 Gyrophora II 507, 512, 718.

H
 Haematomma II 503, 506, 510—11, 718.
 Haematoxylon II 523.
 Halimeda II 418, 819.
 Halidrys I 401; II 818.
 Hagenia I 91; II 619.
 Hamamelis I 140; II 584.
 Hancornia II 709.
 Hebeclinium II 760.
 Hedeoma II 678.
 Hedera II 377, 380, 391, 429, 606, 781,
 833, 866.
 Hedychium I 369, 534; II 191, 559, 753.
 Hedyotis II 333.
 Helianthus I 101, 125, 138, 157—58, 359,
 364, 374, 376, 388, 391, 432, 448,
 466, 498—99, 530, 532; II 149, 158,
 163, 177, 192, 205, 216, 218, 316,
 395, 401, 576, 624, 736, 743—44, 754
 —55, 805, 957, 969.
 Helianthemum II 605.
 Helichrysum II 548.
 Heliotropium II 301, 553.
 Helleborus II 481, 602.
 Helosis I 369, 534; II 191.
 Helvella I 161; II 78, 440, 500.
 Hemileia II 269.
 Heptapleurum II 600.
 Heracleum I 187; II 442, 638.
 Hernandia II 342.
 Herniaria II 560, 562, 598, 797.
 Hesperis II 234.
 Heteromeles II 252.
 Heteropteris I 367.
 Heterostemma II 609.

 Heuchera I 370, 535; II 191, 753.
 Hevea II 257, 702, 709.
 Heynea II 620.
 Hibiscus II 383, 828.
 Hierochloa II 560.
 Hieronyma II 767.
 Hippophaë II 144, 429, 453, 517.
 Hodgsonia II 965, 969, 972.
 Holarrhena II 300.
 Holcus I 116, 425.
 Holigarna II 621.
 Homalanthus II 700, 704.
 Homalium II 257.
 Hopea II 691.
 Hordeum I 116, 157, 306—07, 325, 332,
 335—38, 340, 354, 356, 358, 544; II
 149, 152, 154, 156, 160, 162, 166,
 206, 209, 211, 279, 284, 396, 401,
 407, 422, 441, 473, 480, 592, 733,
 736, 739—41, 743—45, 795, 797, 833,
 844, 850, 854, 857, 861, 864, 870, 873.
 Hormidium II 824, 826, 934.
 Hormodendron II 241, 275, 279, 281,
 287, 289, 301; II 86, 103, 931.
 Hottonia I 439, 442.
 Hoya I 406.
 Humulus I 117; II 156, 197, 203, 283,
 353, 573, 586, 652, 684, 697, 781,
 788, 795, 828, 866.
 Hura II 702.
 Hyacinthus I 368, 373, 385; II 454, 759.
 Hyacynanthe II 621.
 Hybanthus II 332.
 Hydnocarpus II 257.
 Hydnum II 78.
 Hydrangea I 475; II 582, 620, 605, 855.
 Hydrastis I 169; II 334, 339.
 Hydrocharis I 389.
 Hydrocoleum II 822.
 Hydrodictyon I 403, 478; II 934.
 Hydrosme I 205, 370, 534.
 Hydrurus I 478.
 Hyella II 822.
 Hygrophorus II 499.
 Hygroptila I 169.
 Hylocomium II 218, 227, 815.
 Hymenodictyon II 331.
 Hymenophyllum I 433.
 Hyoscyamus I 124; II 265—66, 310, 611,
 736, 744.
 Hypericum I 475.
 Hypocrea II 497.
 Hypnum II 387, 815.

J
 Jacaranda II 526, 624.
 Jambosa II 453.
 Jasminum II 299, 360, 645, 649, 653.
 Jatropha I 91, 122, 138; II 704.
 Jatrochiza II 339—41, 618.
 Icmadophila II 510.
 Jeffersonia II 339—40.
 Ilex I 186, 425, 534, 543; II 202, 242,
 245, 377, 380, 401, 526, 552, 561,
 582, 621, 797.
 Illicium I 118; II 565, 569, 597, 642—44,
 664, 666, 828.

Illipe I 124; II 158, 600, 606.
 Imbricaria II 503, 732.
 Impatiens I 354, 399.
 Imperatoria II 622.
 Indigofera II 257, 361, 365, 522.
 Intsia I 178.
 Inula I 364; II 380, 442, 624.
 Joannesia I 122; II 294.
 Jodina II 769.
 Jonidium II 332.
 Ipomoea I 138, 361, 370, 535; II 192, 609—11, 754, 756.
 Iridaea II 818.
 Iris I 138, 366, 369, 373, 385; II 191, 555, 628, 647, 753, 756.
 Irvingia I 121.
 Isatis II 361.
 Isoetes II 816, 948.
 Isopyrum I 361, 368; II 137, 336.
 Isotoma II 315.
 Juanolla II 314.
 Juglans I 100, 117, 530, 538, 543, 566; II 149, 593, 734, 737, 739—40, 744, 763—65, 772, 775, 777, 805, 829.
 Juncus I 117; II 156, 734, 782.
 Juniperus I 439, 543; II 380, 442, 666, 678, 683—84.
 Justicia I 472; II 314, 624.
K
 Kadsura I 539.
 Kaempferia II 638, 648.
 Kalmia II 543, 606.
 Kartoffel s. Solanum.
 Kerria II 957.
 Kickxia II 301, 608, 709.
 Koeleria I 116.
 Kopsia II 301.
 Krameria II 199, 575, 585.
 Krynitzkia II 536.
 Kyllinga I 137.
L
 Laburnum II 285.
 Lactarius I 147, 213, 230; II 79, 301, 474, 498, 711, 716—17.
 Lactuca I 534; II 202, 316, 403, 434, 700, 703—04, 707, 788, 800, 970.
 Ladenbergia II 322, 324—25, 613.
 Lallemandia I 100, 125; II 158, 736.
 Laminaria I 401—02, 483, 519—20; II 228, 818, 821.
 Lamium II 168.
 Landolphia II 709.
 Lansium II 294, 453, 620.
 Lantana II 302, 364.
 Lappa I 364; II 754—55; s. auch Aretium.
 Larix I 115, 224, 408, 530; II 155, 553, 584, 617, 670, 690, 694—95, 733, 762, 764—66, 768—69, 771—72, 775—76, 782, 786, 788, 795, 797, 800, 805.
 Larrea II 697.
 Laserpitium II 622.
 Lasia I 257.
 Lathraea I 395; II 5, 227, 475, 808, 894, 972.
 Lathyrus I 120, 158, 370; II 141, 157, 376, 735, 740, 744.

Laurencia II 818.
 Laurus I 118; II 556, 643, 666, 681.
 Lavandula II 636—37, 652—53, 666, 670—71, 681.
 Lawsonia II 576.
 Lecanora I 515; II 419, 502—03, 505—07.
 Lecidea II 510—11.
 Lecythis I 124.
 Ledum II 576, 606, 685.
 Lemanea I 485.
 Lemna II 209—11, 811.
 Lens I 157, 308; II 157.
 Lenzites II 429.
 Leontice II 339.
 Leontodon II 957.
 Leontopodium II 795, 805.
 Lepidium I 119, 425, 432—33; II 216, 236, 390, 403, 846, 873.
 Lepra II 504, 511.
 Leprantha II 511.
 Lepraria II 511—12.
 Leptandra II 604.
 Leptochloa II 805.
 Leptophrys I 237, 399.
 Leptothrix II 414.
 Leptotrichum II 615.
 Leucadendron II 602.
 Leucobryum I 521.
 Leucocjum I 363.
 Leuconostoe I 271, 507, 509; II 99.
 Levisticum II 669.
 Liagora II 818.
 Liatris II 560.
 Ligustrum I 398; II 299, 554, 607.
 Lilium I 138, 369; II 190, 380, 752, 756, 790.
 Limodorum I 395, 490; II 364.
 Linaria II 612, 800.
 Linderia I 118; II 558, 662, 665, 669.
 Lindsaea II 560.
 Linum I 97, 101, 104, 120, 157—58, 186, 335, 425, 531, 539, 543, 570, 581; II 149, 157, 259, 384, 605, 735, 737, 739—41, 743—44, 781—82, 791, 798, 803, 844—45, 870, 972.
 Lippia II 654, 676.
 Liquidambar I 631, 641, 646, 649, 689.
 Lithophyllum II 819.
 Lithospermum II 536—37, 733, 738, 740—41, 865.
 Lithothamnion II 819.
 Litsaea I 118; II 342.
 Loasa I 90, 560.
 Lobelia II 315.
 Lolium I 116; II 125, 167—68, 279, 784, 795.
 Lomatia II 594.
 Lonchocarpus II 604.
 Lonicera II 447, 613, 829.
 Lophophytum I 369, 534; II 191.
 Loranthus II 813.
 Lotus II 258, 285, 525.
 Loxopterygium II 295.
 Luffa I 538.
 Lunasia II 294.
 Lunularia II 895, 934.

- Lapinus* I 120, 157—58, 167, 169, 226, 265, 325, 328, 331—32, 354—55, 360, 531, 536, 538—39, 543; II 136, 142, 147, 149, 153—54, 157, 160—61, 164—65, 170—75, 178—79, 181, 183, 188, 215, 285—86, 397, 427, 437, 551, 604, 735, 739—45, 749, 752, 781, 789, 828, 833, 839, 844, 870, 902, 905, 925.
Luzula I 333; II 790, 795.
Lychnis II 597.
Lycium I 469; II 197, 309.
Lycogala I 180, 508.
Lycoperdon II 78—79, 95, 716.
Lycopersium II 429; s. a. *Solanum*.
Lycopodium I 393; II 278, 432, 617, 816—17, 855, 869.
Lycoris II 281.
Lythrum II 380.

Machaerium II 765—66, 771.
Macleya II 344—46.
Maclura II 521.
Macrosporium II 921.
Macrotonia II 536.
Madia I 125; II 158, 385.
Maerua I 361.
Maesa II 866.
Magnolia I 543, 565; II 341, 602.
Mahonia II 340.
Majanthemum II 790.
Malaxis I 317, 395.
Mallotus II 621.
Malva I 473.
Mammillaria II 296.
Mandragora II 308, 310.
Mangifera I 555; II 453, 513, 555, 575.
Manglietia II 341.
Manihot I 138, 370, 535; II 191, 257, 704, 754.
Maranta I 319, 368.
Marasmius II 78.
Marchantia II 228, 814—15, 948.
Marlea II 299.
Marsdenia II 301, 364, 609.
Marrubium II 611.
Marsilea II 816—17.
Mastigobryum II 228, 814—15.
Matricaria II 632.
Maximiliana I 116.
Medicago I 328; II 141, 168, 795, 797, 828, 87..
Megarrhiza II 614.
Melaleuca II 669, 681.
Melampyrum I 394, 407; II 137, 364, 612, 662.
Melia I 121, 565.
Melilotus II 559—60, 957.
Melissa II 654.
Melodorum II 342.
Memecylon II 257, 605.
Menabea II 609.
Menispermum II 339—41.
Mentha I 426; II 636—37, 653, 662, 665—66, 678—80.
Menyanthes I 165; II 607.

Mercurialis II 364, 380, 845, 936.
Merulius 147, 293; II 716.
Mesembryanthemum II 380, 420—21, 445, 782, 792.
Mesocarpus I 518; II 232, 579, 825.
Mespilodaphne II 644.
Mespilus I 119, 531—32; II 157, 201, 452, 734, 829.
Metroxylon I 379.
Metzgeria II 228, 814—15.
Michelia I 118; II 341, 685.
Micrococcus agilis II 422, 470.
— *chiticus* I 305; II 464.
— *Erythromyxa* I 180.
— *gelatinosus* I 507.
— *oblongus* II 415.
— *ochroleucus* II 496.
— *phosphoreus* s. unter *Bacterium*.
— *prodigosus* s. unter *Bacterium*.
— *rhodochrous* I 180.
— *stellatus* I 180.
— *superbus* I 180.
— *tetragenus* II 422.
Microspira II 485.
Microthamnion II 229, 824.
Mikania II 624.
Milium II 795, 560.
Milletia II 598.
Mimosa I 438; II 395—96, 882, 943.
Mimusops II 703.
Mirabilis I 356.
Mnium I 446; II 227, 815.
Molinia I 371; II 127, 278, 857—58.
Monarda II 640—41, 645, 653.
Monascus II 497.
Monilia I 247, 249, 279—80, 301; II 84, 363.
Monina II 599.
Monoceras II 599.
Monodora I 118.
Monoon II 342.
Monostroma II 818.
Monotropia I 317, 395, 490; II 126, 364, 558, 606.
Monsonia II 837.
Moquilea II 773, 780.
Morchella II 78—79, 716.
Morinda II 532.
Moringa I 119; II 233.
Morrenia II 501, 623.
Mortierella II 931.
Morus I 560; II 381, 434, 436, 452, 589, 772—73, 829—30, 851.
Mougeotia II 900, 933.
Mucor I 245, 247, 275, 281, 287, 510; II 79, 84, 103, 423, 436, 482, 497, 715, 730, 898, 919, 921, 930, 932.
Mucuna II 287.
Mundulea II 604.
Murraya II 547.
Musa I 102, 385, 474, 500, 532; II 4, 201, 434, 453, 592, 704, 706, 827, 830.
Mussaenda II 601, 923.
Mutterkorn s. *Claviceps*.
Mycoderma I 248; II 416, 459, 723, 727.
Mycogone I 294.
Myliota I 237.

Myosotis II 782.
Myrcia II 643.
Myrica I 187; II 126, 137, 520, 583.
Myriogyne II 624.
Myriophyllum II 402.
Myristica I 95, 101, 118, 306, 317, 530;
 II 4, 150, 163, 640, 644, 662, 666, 957.
Myrospermum II 648.
Myroxylon I 560, 645—46, 648, 688—89.
Myrrhis II 603.
Myrtus II 517, 662, 666, 681.

Nandina II 339, 341.
Narcissus I 407; II 281, 957.
Naregamia II 294.
Nasturtium II 236, 380, 619.
Navicula I 482; II 231.
Nectandra I 118; II 295, 342, 644, 685.
Nectria I 179—80; II 501.
Neea II 242.
Nelumbo I 138, 369; II 191, 193, 334,
 753, 755.
Neomeris I 401; II 819.
Neottia I 395, 490.
Nepenthes II 224—25, 809.
Nephelium I 122; II 453.
Nephromium II 507.
Nerium I 430, 497; II 301, 381, 607—08.
Nicandra II 312.
Nicotiana I 101, 124, 388, 391, 398;
 II 203, 216, 222, 265, 269, 302, 311,
 379, 429, 437, 481, 576, 781—82, 790,
 793, 795—96, 798, 804, 809, 844,
 856, 928, 955.
Nigella II 336, 597.
Nigritella II 551, 553, 560.
Nitella II 394.
Nitophyllum I 485.
Nitrobacter II 119, 721, 914.
Nitrosococcus II 119.
Nitrosomonas II 97, 119, 394, 414.
Nitzschia I 481; II 231.
Nostoc I 403, 433, 489, 516—17; II
 229—30, 387, 817.
Nuphar I 369, 393, 535; II 157, 191,
 334, 585, 734, 753.
Nyctanthus II 299.
Nymphaea I 368—69, 393, 535; II 157,
 191, 334, 575, 585, 734, 753.

Ochna II 526.
Ochrolechia II 508.
Ochromonas I 400.
Ochrosia II 301.
Ocimum II 637, 642—43, 652—53.
Odontites II 612, 853.
Odontoglossum II 753, 756.
Odyndea II 857.
Oedogonium I 404; II 812, 820, 934.
Oenocarpus I 328.
Oenothera I 539; II 957.
Oenanthe I 328; II 622, 664, 666.
Oidium I 247—48, 253, 276, 281, 287,
 299, 301; II 102, 712, 716, 903, 905,
 915.
Oldenlandia II 536.

Olea I 101, 124, 135, 187, 377, 398, 408;
 II 299, 478, 606, 735, 762, 764, 769,
 772, 776, 779, 795, 827, 829—30.
Omphalea I 122.
Omphalocarpum II 600.
Oncidium II 147, 648, 964.
Onobrychis II 141, 735, 738, 740, 744,
 795, 802.
Ononis I 169; II 604.
Onopordon I 126.
Onosma II 536.
Onygena II 85.
Ophioglossum II 816—17.
Ophioxylon II 301, 594.
Ophrys I 376.
Oplismenus II 426.
Opuntia I 427, 539, 582; II 380, 829,
 965.
Orchipeda II 301.
Orchis II 212, 560, 753, 793.
Origanum II 640—41, 653, 665, 669.
Orites II 855.
Orixa II 339.
Ormocarpum II 604.
Ornithogalum I 385; II 592.
Ornithopus II 140, 142, 735, 740, 744.
Orobanche I 490; II 813.
Orophea II 342.
Oroxylum II 314, 623.
Orthosiphon II 611.
Orthotrichum I 521; II 227, 815.
Oryza I 308, 317, 333, 354, 530; II 154,
 156, 215, 383, 733, 745, 850.
Oscillaria I 480, 484, 517; II 232, 484,
 820—21, 933.
Osmorrhiza II 606.
Osmunda I 581, 935.
Ostrya II 583.
Osyris II 517.
Ouratea I 123.
Ouroparia II 573.
Oxalis I 452; II 417, 420, 447.
Oxymitra II 342.
Oxytropis II 288.

Pachygone II 341.
Pachyma I 237; II 716.
Pachyrrhizus I 361; II 605.
Padina II 818.
Paederia II 360.
Paeonia I 139; II 204, 336, 555.
Palaquium I 530; II 158, 708, 736.
Palmella II 497.
Panax II 600.
Pangium II 199, 208, 257.
Panicum I 116, 308, 333; II 156, 258,
 595, 733, 737, 740, 744—45, 904.
Pannaria II 509, 511.
Papaver I 97, 101, 118, 127, 157—58,
 531; II 154, 157, 218, 265—66, 268,
 342, 345—46, 353, 358, 419, 434,
 703—05, 733—34, 739—40, 743—44,
 928.
Parameria II 709.
Paratropis II 600.
Parietaria II 592.

- Paris* II 452, 597.
Parkia I 120.
Parmelia II 79, 502—03, 505—07, 510—11, 718.
Parmentaria II 364.
Parnassia I 137; II 592.
Parthenium II 614, 624.
Passiflora I 472; II 257, 383.
Pastinaca I 139, 370, 535; II 191, 401, 638, 754—56.
Paullinia I 122; II 242, 245, 575, 586, 605.
Pavetta II 333.
Paxillus II 499.
Payena II 708.
Pediococcus I 264.
Pedicularis II 612.
Peganum II 265, 292, 620.
Pelargonium II 219, 636—37, 639, 652.
Pellia II 228, 812, 814—15.
Pellionia I 368, 373, 446.
Peltigera I 284, 480, 514.
Penicillioptis II 498.
Penicillium I 247—48, 265, 275, 279, 285, 296, 392; II 79, 84, 125, 221, 379, 396, 436, 462, 510, 514, 571, 715, 730—31, 895, 898—900, 910, 912, 919—21, 925, 927, 931.
Pentaclethra I 120; II 288.
Pentadesma I 123.
Perezia II 548.
Pericampylus II 618.
Peridermium II 957.
Perilla I 125, 473; II 158, 736.
Periploca II 609.
Peristrophe II 560.
Pernettya II 606.
Peronospora I 509.
Persea I 213; II 453, 575, 583, 642.
Pertusaria II 419, 509—12.
Petalostigma II 781.
Petasites II 754.
Petroselinum I 124, 534; II 202, 520—21, 644, 649, 666.
Petunia II 312.
Peucedanum I 138, 370, 535; II 191, 622, 754.
Peumus II 603.
Peziza I 292; II 423, 499, 580.
Phacus I 516; II 927.
Phajus I 446; II 364.
Phalaenopsis II 282.
Phalangium II 382.
Phalaris I 367; II 592.
Phallus I 235; II 418.
Pharbitis I 124, 223; II 611.
Phaseolus I 120, 306, 308, 328, 334—35, 338, 354, 360, 439, 499, 530—31, 544; II 141, 149, 157, 160—61, 171—73, 175, 199, 258, 381, 384, 397, 401, 437, 567, 572, 591—92, 735, 739—42, 744—47, 749—50, 790, 802, 839, 843, 845, 848, 851—52, 857, 867.
Phellodendron I 556.
Philadelphus II 168, 447.
Philodendron II 406.
Phillyrea I 398; II 606.
Phleum I 116, 367.
Phlogacanthus II 314.
Phlox I 185.
Phoenix I 116, 326, 328, 354—55, 393, 530, 533, 543; II 156, 200—01, 560, 733, 737, 826, 829.
Pholiota I 230, 232.
Photobakterien I 433; II 99, 409, 930.
Phragmites I 96; II 805.
Phycomyces II 884, 895, 920.
Phylliscum I 515.
Phyllobium I 179.
Phyllocactus II 295.
Phylloglossum II 816.
Phyllosiphon I 401.
Phyllostachys I 566.
Physalis II 312.
Physochlaena II 313.
Physostigma I 167; II 222, 265, 268, 287.
Physcia I 439; II 230, 387, 502.
Phytelephas I 328, 355, 530, 543; II 154, 156, 279, 733, 737, 739.
Phytolacca I 474, 578; II 284, 420, 603, 617.
Phytophthora II 269.
Picea I 115, 157, 377, 393, 439, 530, 543, 565, 577; II 155, 177—78, 199, 382, 528, 584, 601, 662, 664, 666, 670, 683, 690, 691, 694, 733, 761, 763—72, 774—80, 805, 842, 858.
Picraena II 620.
Picramnia I 121; II 294.
Pieris II 316.
Pierardia II 294.
Pilea II 602.
Pilobolus I 509; II 80.
Pilocarpus II 292.
Pilocereus II 295, 422.
Pimelandra II 532.
Pimenta II 643, 652, 654, 664, 666.
Pimpinella I 124, 158; II 622, 642.
Pinckneya II 613.
Pinguicula I 406; II 5, 226, 808.
Pinus I 100, 115, 151, 157, 335, 393, 408, 426, 439, 530, 543, 565, 577, 579; II 126, 155—56, 200, 397, 500, 541, 568, 583, 631, 637—38, 662—63, 664, 666, 670, 683, 690—91, 693—94, 733, 737, 740, 742, 744, 763, 765—68, 771—72, 779—80, 782, 786—87, 792, 796, 798, 805, 813, 826—27, 842, 850.
Piper I 308, 532; II 265, 282, 292, 315, 565, 602, 627, 641—42, 644, 646, 662, 683, 698, 734, 737, 828.
Pirola II 5, 543.
Pirus I 119, 532, 539, 548; II 157, 201, 252, 380, 427, 434, 449—52, 517, 543, 545, 795, 829—30, 858.
Piscidia II 696.
Pistacia I 433; II 520, 583, 587, 697, 968.
Pisum I 97, 120, 157—58, 308, 328, 335, 386, 389, 531, 543—44, II 141, 157, 160, 170, 174—75, 287, 379—80, 384, 389, 391—92, 396—97, 437, 530, 735,

- 737, 739—41, 743—44, 748, 751, 788,
 794, 800, 803, 833, 844—45, 869,
 889, 943.
Pithecoctenium I 125.
Pithecolobium I 409; II 284.
Placodium II 503, 506, 511—12.
Plagiobotrys II 536.
Plantago I 125, 532, 534, 539, 581; II
 158, 168, 202, 437, 736, 810.
Plasmodiophora I 508; II 126.
Platanus I 377, 539; II 198, 380, 787,
 791, 796, 798, 800, 803—04.
Platysma II 511.
Electronia II 257.
Pleospora I 557.
Pleurococcus I 489.
Pleurodiscus I 478.
Pleurotus II 409, 411.
Plumiera II 608, 706.
Poa II 804.
Podocarpus I 565; II 126, 137, 144,
 617, 695.
Podophyllum II 339, 517, 527.
Podosphaera I 514.
Podostemonaceae I 560.
Pogonopus II 332, 564.
Pogostemon II 683—85.
Poinsettia I 406.
Polianthes II 648.
Polyalthia II 342.
Polycarpaea II 557.
Polycystis I 179.
Polygala I 121, 361; II 364, 558, 567,
 599.
Polygonatum I 366, 534; II 401, 752.
Polygonum I 165, 533; II 202, 363—65,
 517, 530, 575, 585, 592, 857.
Polypodium II 603.
Polyporus II 78, 227, 408—09, 419, 421,
 429, 434, 499—500, 711, 716—17.
Polyphragmon II 333.
Polyphysa I 401.
Polysaccum I 148, 161, 171; II 499, 717.
Polysiphonia I 484; II 818.
Polystichum I 137, 361; II 574, 615,
 617, 630, 752, 755.
Polystigma I 179.
Polytrichum II 227, 815.
Popowia II 342.
Populus I 533, 535; II 197, 203, 380—81,
 519, 549, 684, 762, 764—66, 769, 771,
 779, 813, 838.
Porlira II 697.
Porphyra I 520.
Porphyridium I 401, 484.
Pertulaca I 426, 533; II 202.
Posidonia II 811.
Potalia II 321.
Potamogeton I 421, 429, 434, 442; II
 812.
Potentilla II 572, 575, 585, 613.
Pottia II 608.
Pouteria II 600.
Pradosia II 600.
Prasiola I 478.
Prenna II 364.
Primula I 213, 354, 361, 581; II 600,
 623, 781, 823, 957.
Prinos II 621.
Prosorus II 294.
Prosopis II 765, 795, 805.
Protea I 406; II 543, 565.
Protium II 697.
Protococcus I 211, 403; II 232, 824.
Psalliota I 161; II 78, 429.
Psamma II 846.
Psathura II 242.
Pseudodematophthora I 276; II 84.
Pseudomonas I 292.
Pseudotsuga II 638.
Psidium II 453, 582.
Psilotum II 126, 816—17.
Psoroma II 503, 506, 510.
Psychotria II 332.
Ptelea II 194.
Pteridium I 522; II 817.
Pterocarpus II 525, 573, 592.
Pteropus II 560.
Ptychotis II 610—41.
Pulsatilla II 619.
Pulveraria II 511.
Punica II 266, 296, 453, 576, 583, 586, 775.
Pusaetha I 120; II 598.
Pycnanthemum II 582.
Pycnarrhena II 341.
Pygium II 257.
Pyrenochaeta I 294.
Pyrethrum I 364; II 315—16, 614, 673.
Pyronema I 293.
Quassia II 620, 857.
Quercus I 97, 117, 308, 530, 533, 543,
 565—66, 575, 577; II 156, 197, 202
 —03, 380, 516, 566, 570, 572—73,
 581, 583—87, 734, 739—40, 744, 762
 —72, 774—80, 782, 787—88, 792—94,
 802—06, 856—58.
Quillaja I 378; II 419, 596, 598.
Rabelaisia II 294, 605.
Ramalina II 503, 506, 510—11, 718.
Randia II 601, 746.
Ranunculus I 373, 421; II 168, 173, 380
 619, 782, 793, 801, 804, 957.
Rauwolfia II 301.
Reaumuria II 808—09.
Remija II 322, 324, 327.
Reseda I 119; II 237, 520, 557, 804.
Rhamnus I 185, 581; II 514—17, 529
 —30, 828, 956—57.
Rhaphanus I 104, 119, 127, 138; II 157,
 191, 234, 236, 619, 753, 755, 800, 962.
Rheum I 548; II 417, 420—21, 429, 434,
 525—31, 575, 585, 627, 753—54, 971.
Rhinacanthus II 530, 548.
Rhinanthus II 137, 612, 813; II 394,
 490.
Rhizobium II 142, 138.
Rhizocarpon II 503, 506—07.
Rhizophora II 575, 583.
Rhizopogon II 499.
Rhizopus I 247; II 102.

- Rhododendron I 406; II 576, 606.
 Rhus I 122, 382, 473; II 197, 436, 480,
 517, 520—21, 566, 570, 581—82, 587,
 705, 760.
 Ribes I 532, 543, 548; II 197, 257, 427,
 434, 436, 452, 829—31.
 Riccia II 934.
 Richardsonia II 332.
 Ricinus I 90, 121, 128, 439, 499, 532;
 II 4, 149, 158, 165, 177, 179, 294,
 389, 397, 447, 704, 782.
 Robinia I 91, 120, 308, 406, 531; II 141,
 157, 193, 288, 380, 522, 526, 554,
 646, 735, 766, 770, 785, 791, 796,
 802—04.
 Roccia II 507—09.
 Rocea II 431.
 Rosa I 475, 532, 543, 548; II 380, 427,
 452, 638—39, 643, 645, 650, 652—53,
 685, 771, 830, 833, 964.
 Rosmarinus II 666, 671, 681.
 Roucheria II 957.
 Rubia II 534—35, 576, 733, 736, 740,
 744, 754—56, 971.
 Rubus I 369, 439, 474, 498, 532, 543;
 II 397, 399, 452, 558, 583, 599, 764,
 766, 768, 771—72, 799, 804, 829—30.
 Rudbeckia I 373—74; II 316.
 Rumex I 369, 452, 535; II 191, 417,
 421, 425, 427, 447, 517, 529—31,
 585, 753.
 Ruscus I 328.
 Russula I 230; II 463, 478, 498, 711.
 Ruta II 380, 517, 560, 628, 638, 640,
 662.
 Rytiphlea I 484.
 Sabadilla I 117; II 280, 543, 565.
 Sabattia II 607.
 Saccharobacillus I 275.
 Saccharomyces I 247, 249, 272, 279,
 281—82, 286, 300, 486; II 83, 101,
 365, 376, 388, 395, 402, 404—05, 407,
 423, 434, 455, 459—60, 473, 480, 482,
 485—86, 489, 580, 714, 723—24, 884
 —87, 898—900, 903, 905, 913—15,
 917, 922—25, 930.
 Saccharum I 378, 475, 535; II 197, 437,
 439—40, 473, 760, 795, 965.
 Sarcopetalum II 342.
 Sagittaria I 139, 369; II 191, 208, 755.
 Sagu I 328.
 Salicornia II 420, 846.
 Salix I 533, 543; II 203, 381, 441, 507,
 542, 549—50, 583—84, 774, 776—80,
 802, 804.
 Salpiglossis II 312.
 Salsola II 420, 846.
 Salvia II 648, 666, 673, 677—78, 681.
 Salvinia II 816—17.
 Samadera I 121; II 605.
 Sambucus I 125, 538; II 172, 299, 314,
 428, 592.
 Sandoricum II 294, 620.
 Sanguinaria II 344—46, 705.
 Santalum II 684.
 Sapindus II 441, 443, 599.
 Sapinum I 102, 122; II 771—72, 776,
 779—80.
 Saponaria II 592, 596—97.
 Saprolegnia I 237; II 103, 458, 730, 932
 —33, 938, 947—48.
 Sarcina I 180, 264, 506; II 422.
 Sarcobolus II 299.
 Sarcocephalus I 535; II 197, 332—33,
 775, 777.
 Sarcolobus II 609.
 Sargassum II 818.
 Sarothamnus II 142, 202, 391.
 Sarracenia II 226, 284.
 Sassafra I 643—44, 652—54.
 Satureja II 640—41, 670.
 Saxifraga I 212; II 380, 382, 586, 592,
 620, 808.
 Scaevola II 614.
 Scenedesmus I 403, 489, 499; II 231,
 387.
 Schaefferia I 377.
 Schenkia II 364.
 Schinopsis II 295, 521, 576, 585.
 Schinus II 282, 479.
 Schistidium II 227, 815.
 Schizophyllum II 235.
 Schizosaccharomyces I 241, 247, 275,
 279, 282, 286, 347, 513; II 83.
 Schizostegia I 435.
 Schizothrix II 819.
 Schleicheria I 122; II 158, 257.
 Scilla II 962.
 Scirpus II 218, 795.
 Scleranthus II 782, 805.
 Sclerotinia I 292; II 423.
 Scoparia II 314.
 Scopolia I 139, 361; II 309—10, 563.
 Scorodophloeus II 239.
 Scorodosma II 239, 683, 689.
 Scorzonera I 139, 535; II 192, 553, 704,
 706.
 Scrophularia II 546, 561, 565, 793, 797,
 802.
 Scutellaria II 520.
 Scybalium II 698.
 Secale I 116, 157, 325, 334—35, 357—58,
 530, 543; II 149, 152, 156, 160, 215,
 382, 733, 739—41, 743—44, 833, 842,
 844, 861, 865, 972.
 Sedum II 380, 431, 592, 792, 795, 805.
 Selaginella I 468; II 816—17.
 Selenosporium II 501.
 Sempervivum II 380, 428.
 Senecio II 316, 626, 782, 793, 801.
 Septoria I 509.
 Sequoja II 575, 886.
 Serenoa II 586.
 Serjania I 581; II 605.
 Serratula II 804.
 Sesamum I 101, 125, 157, 543; II 154,
 158, 624, 795.
 Sesleria II 795.
 Setaria I 116; II 156, 420.
 Sethia II 288.
 Shorea I 123; II 955.

- Sickingia II 332.
 Sicydium II 955.
 Sicyos II 943.
 Sideroxylon II 606.
 Silene I 363.
 Silphium I 370; II 191, 754.
 Simaba II 605.
 Simaruba II 620.
 Sinapis I 119, 425, 531, 581; II 144, 157, 237, 734, 737, 740, 744, 804—05, 814, 864, 870, 919.
 Sirosiphon I 517.
 Sium I 361; II 191.
 Skimmia II 294, 546, 562.
 Sloanea II 599.
 Smilax II 546, 596—97, 753.
 Soja I 306, 308, 328, 335, 531; II 141—42, 149, 154, 174, 735, 740, 802, 850.
 Solanum I 124, 138, 177, 368, 370—71, 376, 398, 444, 469, 473, 533, 535; II 4, 189, 192, 195, 201, 218, 308, 310, 312, 380, 386, 400—01, 407, 422, 436, 441, 452, 471, 481, 486, 611, 754—57, 782, 784, 790—91, 793, 796—98, 800, 802, 810, 829, 842, 844—45, 850, 861, 868.
 Solorina II 510.
 Sonchus II 709.
 Sophora I 356; II 285—86, 517, 531.
 Sorbosebacterium I 212; II 416.
 Sorbus I 208; II 252, 429, 443, 452, 575, 584, 765—66, 769.
 Sordaria I 293, 513.
 Sorghum I 116, 308, 317, 333, 358, 378, 530; II 156, 197, 257, 437, 439, 442, 475, 733, 738, 740, 744, 805.
 Sparassis II 79.
 Sparattosperma II 613.
 Sparganium I 333.
 Spathodea II 314.
 Spargula I 118, 308; II 156, 565, 734.
 Sphaeria I 513.
 Sphaerococcus I 520.
 Sphaerophoron II 732.
 Sphaerotilus I 180.
 Sphagnum I 521; II 227, 387, 815, 951.
 Spigelia II 322.
 Spilanthes II 686.
 Spinacia I 533; II 177, 202, 420, 793, 936.
 Spiraea II 549—50, 557—58, 646, 797.
 Spirillum II 76, 413, 422, 485, 494—95, 946.
 Spirogyra I 403—04, 443, 447, 478, 500—01, 504—05, 518; II 229—30, 418, 434, 579, 812, 817, 820, 824, 826, 850, 892, 903, 907, 911, 914, 918, 922—23, 933—34, 938, 951.
 Spirostomum II 483.
 Spondias II 453.
 Sporobolus II 795.
 Sporodinia II 103, 932.
 Sporotrichum I 294.
 Sprekelia II 281.
 Squamaria II 510.
 Stachybotrys I 294; II 84.
 Stachys I 138, 226, 363, 371, 535; II 192—93, 754.
 Stapelia II 380, 801.
 Staphylococcus I 180, 245, 285; II 107, 388, 422, 470.
 Statice II 299, 586.
 Stellaria II 795, 797.
 Stemonitis I 180.
 Stemphylium I 294.
 Sterculia I 123, 539; II 242, 295.
 Stereocaulon II 434, 504—06, 511.
 Stereospermum II 965.
 Stereum II 580.
 Sterigmatocystis II 473.
 Stichococcus I 403, 489; II 824, 933, 969.
 Sticta I 171; II 509—11.
 Stillingia I 370, 535; II 294, 753.
 Stratiotes II 811.
 Streblus I 91; II 617.
 Strelitzia I 385, 425, 472, 500.
 Streptococcus I 271; II 422, 903.
 Streptothrix I 301; II 110, 126, 143—44, 548.
 Strobilanthes II 314.
 Strophanthus I 124; II 287, 300, 607.
 Strychnos I 124, 329; II 222, 265, 268—69, 318, 561, 607, 745, 856.
 Stylidium II 5.
 Stylocoryne II 613.
 Styloneura I 517.
 Stylophorum II 339, 344—46.
 Styrax II 631, 641, 648, 688.
 Sweetia I 317, 395.
 Swietenia II 573, 585.
 Symplocos II 299, 799, 855.
 Symphonia I 123.
 Symphoricarpus II 428, 452.
 Symphysocarpus II 609.
 Symphytum II 202, 301, 534.
 Synchronium I 513.
 Synechococcus II 819.
 Syringa I 398, 549; II 380, 554, 782, 801—02, 893.
 Syzygium II 566.
 Tabernaemontana II 301.
 Tabernanthe II 301.
 Tacsonia II 257.
 Tagetes II 517, 638.
 Talauma II 341.
 Tamarindus I 120; II 432, 441, 443, 453.
 Tamarix I 408; II 518, 808.
 Tanacetum II 677, 624, 443.
 Tanghinia II 301, 608.
 Taonia I 484.
 Taraktogenos I 124.
 Taraxacum I 364, 534; II 202, 704, 707, 856.
 Tarchonanthus II 316, 624.
 Taxus I 407; II 278.
 Tecoma I 406; II 314, 526, 769, 773, 781.
 Tecophilea II 147.
 Tectona II 548, 765—66, 770.
 Telfairia I 101, 125; II 158.
 Tephrosia II 604—05.

- Terfezia II 717.
 Terminalia I 124; II 574, 586.
 Ternstroemia I 566.
 Tetragonocarpus II 609.
 Tetragonolobus I 353.
 Tetranchera II 342, 654.
 Tetrastroma I 933.
 Teucrium II 520, 611.
 Thalictrum II 339, 846.
 Thamnidium II 103, 931.
 Thunbergia II 507.
 Thapsia I 370; II 191, 754.
 Thea I 101, 123, 534; II 158, 202, 242, 245—46, 248, 480, 565, 570, 599, 581, 605, 786, 790, 795, 797, 801—02, 804—05, 856.
 Theobroma I 101, 123, 308; II 158, 242, 243, 735, 739—40, 744—45, 804, 856, 955.
 Thermopsis II 285.
 Thesium I 394; II 813.
 Thevetia I 124; II 364, 608.
 Thiobacillus I 297.
 Thiophyssa II 412.
 Thlaspi I 119, 531; II 157, 238, 734, 857.
 Thorea I 485.
 Thuja I 565; II 526, 677, 850.
 Thymus II 640—41, 653, 662, 666, 670, 679, 856.
 Tilia I 122, 224, 408; II 605, 685, 766, 780, 956.
 Tiliacorea II 341.
 Tillandsia I 570; II 807.
 Timonius II 333.
 Tinospora II 341, 618.
 Tmesipteris II 816.
 Toddalia II 339, 546.
 Toluifera I 120; II 560, 631, 645, 648, 689.
 Tolypothrix I 517.
 Topinambur s. Helianthus.
 Torreya I 115, 565; II 156, 733, 737.
 Tortula I 521.
 Torula I 81, 276.
 Tozzia I 394; II 894.
 Trachelomonas II 820.
 Trachylodium II 695.
 Tradescantia I 383, 474; II 219, 382, 426, 793, 891.
 Tragopogon II 701.
 Trametes II 499.
 Trapa I 532; II 158, 735, 741, 811, 829, 854, 856, 918.
 Trentepohlia I 179, 400; II 378.
 Trianea II 591, 811.
 Trichia I 508.
 Trichocladium I 294.
 Trichocolea I 521.
 Trichophyton II 933.
 Trichosanthes I 125, 464, II 528.
 Trichostomum II 812.
 Tricuspis II 802.
 Trifolium I 120, 328, 406, 543; II 141, 172, 218, 376, 391, 517, 735, 737, 739—41, 744, 781, 784, 797, 833, 842, 844, 849—50, 857, 919.
 Trigonella I 158, 328.
 Triosteum II 314.
 Tripsacum II 795.
 Trisetum I 367.
 Tritelia II 648.
 Triticum I 97, 116, 157—58, 168, 307, 325, 335, 356, 358, 470, 530, 538, 543, II 148—49, 152—53, 156, 160, 164, 210, 218, 380, 382—83, 385—89, 391, 395, 397, 733, 736—37, 739—41, 743—45, 783, 789, 795—97, 800, 850—51, 857, 910, 969, 972.
 Tropaeolum I 120, 223, 328, 354, 388—89, 499, 544, 549; II 236, 380.
 Tsuga I 543; II 631, 670.
 Tuber II 78, 429, 436, 716—17.
 Tulipa II 401, 430, 957.
 Turnera I 534; II 202, 621.
 Turritis II 237.
 Tussilago II 857.
 Tylophora II 301.
 Typha I 151, 393, 430, 570; II 826.
 Tyrothrix I 241; II 416—17, 459.
 Ulex I 533, II 202, 285, 800.
 Ulmus I 543; II 584, 762, 765—66, 775—77, 780.
 Ulopteryx II 228.
 Ulothrix II 387, 484, 824, 934.
 Ulva I 150, 441, 521; II 229, 818, 965.
 Umbellularia I 118; II 648.
 Umbilicaria II 507.
 Uncaria II 333.
 Ungnadia I 122.
 Unona II 342.
 Uragoga I 535; II 192, 332, 624, 754.
 Urecolaria II 509.
 Urechites II 609.
 Urginea I 360, 366; II 436, 601.
 Urobacillus II 107.
 Urococcus II 107.
 Urosarcina II 107.
 Urtica I 90, 533, 559—60, 570; II 202, 208, 380, 442, 602, 782, 804, 864.
 Usnea I 515; II 432, 503—05, 510, 718, 971.
 Ustilago I 245, 276, 279, 281, 286, 293; II 84, 125, 278, 480, 717, 911.
 Utricularia II 5, 226.
 Vaccinium I 185, 473, 532; II 125, 201, 429, 437, 441, 451—52, 543—44, 557, 568, 582, 829—30.
 Valeriana II 314, 481, 639, 666, 669—70, 673, 685.
 Valerianella I 534; II 202.
 Vallaris II 608.
 Vallisneria I 383, 439; II 918.
 Valonia I 150, 521; II 229, 818, 824.
 Vampyrella I 237.
 Vanilla I 151; II 551, 553.
 Variolaria II 507, 509, 718.
 Vateria I 123.
 Vaucheria I 150, 401—02, 479, 500, 521; II 229, 418, 442, 579, 818, 824, 826, 904—05, 933.

- Ventilago II 530, 532, 537.
 Veratrum I 360; II 280—81, 439.
 Verbascum I 406; II 600.
 Vernonia II 614.
 Veronica II 380.
 Verrucaria I 515.
 Verticillium I 301.
 Vibrio cholerae asiaticae II 75, 81, 110, 488, 713, 722, 904—05, 918, 950.
 — Finkler Prior II 81—82, 950.
 Vicia I 120, 157—58, 335, 475, 531, 534; II 141, 147, 157, 161, 164, 170—73, 178—80, 202, 251, 257, 380, 382, 384, 386, 390, 395, 437, 478, 735, 738—40, 744, 828, 857, 892.
 Victoria II 405, 407.
 Viburnum II 380, 624.
 Vigna II 149.
 Vinca I 424, 426; II 301, 380.
 Vincetoxicum II 609.
 Viola II 233, 517, 629, 647, 856, 858, 935, 957.
 Virola I 118.
 Viscaria II 627.
 Viscum I 581; II 813.
 Visnea II 360.
 Vitex II 302, 364, 520.
 Vitis I 101, 122, 186—87, 370, 378, 388, 390—91, 442, 444, 473, 535, 539, 543, 555; II 154, 188, 191, 201, 429, 432, 434, 440—42, 447, 449—52, 481, 516—17, 560, 565, 576, 590, 605, 735, 740, 743—44, 746—47, 754, 762, 783, 789—90, 795, 800, 802, 805, 829—30, 844, 856, 858, 866, 893, 912, 955, 957.
 Voacanga II 301.
 Voandzeia I 308, 531; II 157, 735.
 Voucapoua II 199.
 Volvox I 478.
 Walsura II 599.
 Weinmannia II 583.
 Wendlandia II 333.
 Willoughbya II 608.
 Wimmeria II 709.
 Winterana II 643.
 Wistaria II 604.
 Withania II 49, 168.
 Wrightia II 364.
 Xanthium I 306; II 158, 614, 736, 782, 800.
 Xanthoria I 403, 489; II 501—02, 506—07, 510, 528.
 Xanthorrhiza II 336, 339.
 Xanthorrhoea II 646, 648, 689.
 Xanthosoma I 137, 369; II 191.
 Xanthoxylum II 293, 339, 526, 530, 620, 653—54, 768.
 Xylaria II 408.
 Xylopia II 339.
 Xyris II 530.
 Yucca I 385; II 557, 596.
 Zalacca II 453.
 Zaunichellia I 434.
 Zanthoxylum s. Xanthoxylum.
 Zea I 115, 157—58, 203, 306, 308—09, 335—38, 354, 358, 360, 378, 386, 530, 533, 538; II 149, 152, 156, 158, 202, 209, 220—21, 332—33, 386, 392, 401, 426, 441, 733, 736, 738—41, 743—46, 790, 799, 805—06, 833, 839, 844, 856—57, 865, 867, 872, 905, 913, 922—23, 928, 961, 968—69.
 Zelkova I 565.
 Zeora II 503, 506
 Zeorina II 432.
 Zingiber I 369, 535; II 191, 623, 664, 670, 681, 684, 753, 856.
 Zinnia II 316.
 Ziziphus II 295.
 Zygadenus II 280, 698.
 Zygnum I 382, 403, 478, 501, 518; II 579, 812, 820, 824, 933.
 Zygophyllum II 762.

PROPERTY LIBRARY
 N. C. State College

Druckfehlerberichtigungen.

Band I.

- Seite XII Vor „Achtzehntes Kapitel“ etc. ist als Obertitel einzufügen: Der Kohlenhydratstoffwechsel verschiedener anderer Pflanzenorgane.
- „ 2 Anm. 1: Statt „Bachoune“ lies Bachnone.
- „ 37 Zeile 2: Statt Plasome lies Plasomen.
- „ 60 Anm. Zeile 8: Statt anorg. lies angewandt.
- „ 73 Zeile 18: Statt Liter lies Titer.
- „ 85 Zeile 12—13: Statt: welche manchmal, lies: welche nach BORDET manchmal.
- „ 88 Zeile 22: Statt: anderen Infektionskrankheiten lies: anderen menschlichen Infektionskrankheiten.
- „ 182 Anm. 5: Statt: 1899 lies: 1898, No. 6.
- „ 245 Zeile 11 und Anm. 4: Statt HERZFELD lies HERZBERG.
- „ 360 Über „Achtzehntes Kapitel“ füge als Titel des Abschnittes ein: „Der Kohlenhydratstoffwechsel verschiedener anderer Pflanzenorgane“.
- „ 368 Anm. Zeile 1 von unten: Statt „Brode“ lies Bode.
- „ 424 Zeile 8 von unten: Statt 5706 lies 5746.
- „ 462 Zeile 16 ist die Formel des Hämopyrrols richtig:
- $$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{C} \quad \text{C} \cdot \text{C}_3\text{H}_7 \\ \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \text{HC} \quad \text{CH} \\ \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \text{NH} \end{array}$$
- „ 497 Zeile 11: Nach „Augusttage“ schalte ein: für Helianthus.
- „ 528 Zeile 26: Statt „Weendersche“ lies: Weender.

Band II.

- Seite 102 Zeile 20 von unten: Statt N lies: Asparagin-N.
- „ 220 Anm. Zeile 2 von unten ist (Kalkstickstoff) in Klammer nach Calciumcyanamid zu setzen.
- „ 321 Zeile 28: Statt Potocurin lies Protocurin.
- „ Zeile 29: Statt Protocurin lies Protocurarin.
- „ 368 Zeile 15 lies $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{NH} \end{smallmatrix} \text{C} < \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{smallmatrix} \text{NHII}.$
- „ 692 Zeile 10: Statt Resen lies Reten.
- „ 694 Zeile 9 von unten: Statt Piceapimarsäure lies Picipimarsäure.
- „ 800 Zeile 17: Statt 17,17 lies 12,77.
- „ 808 Zeile 22: Statt: wasserresorbierende lies: wasserabsondernde.
- „ 864 Anm. 3: Statt STARCKE lies STRACKE.

