

Mittheilungen.

129. Heinrich Brunner und Ernest Chuard: Phytochemische Studien.

(Eingegangen am 10. März.)

1. Ueber das Vorkommen von Glyoxylsäure in den Pflanzen.

Als der Eine von uns in Gemeinschaft mit Rudolf Brandenburg über das Vorkommen der Bernsteinsäure in unreifen Trauben berichtete¹⁾, wurde darauf aufmerksam gemacht, dass es von grossem theoretischen Interesse sein würde, das Vorhandensein von Glyoxylsäure in den Pflanzen zu constatiren, da sich alsdann wohl ein einfaches Bild über die allmähliche Reduction, welche die Kohlensäure in den chlorophyllhaltigen Pflanzenzellen unter dem Einflusse des Lichtes erleidet, entwerfen lassen würde. Was uns damals nicht glückte, ist jetzt, nach erneuter Angriff des Materials, gelungen, und scheint die Glyoxylsäure in einem gewissen Stadium der Entwicklung der Pflanzen allgemein in ihren grünen Theilen verbreitet zu sein.

Zunächst sei das Vorkommen der Glyoxylsäure in den Weintrauben erwähnt, in welchen sich dieselbe im allerersten Entwicklungsstadium, unmittelbar nach dem Ansätze der Beeren, nachweisen lässt. Das zur Untersuchung nothwendige, so kostbare Material ward uns in grossmüthigster Weise von unserem verehrten Collegen, Hrn. Prof. Carrard, zur Verfügung gestellt, und möge es gestattet sein, demselben auch an diesem Orte unseren wärmsten Dank auszusprechen.

Zur Gewinnung der Glyoxylsäure liessen wir den Traubensaft — es stand uns circa $\frac{1}{2}$ Centner ganz junger, kurz nach dem Ansätze gesammelter Beeren zur Verfügung — wie früher angegeben wurde, direct in Kreide fliessen und filtrirten, nach vollendeter Neutralisation in der Kälte, vom Ungelösten ab. Im Filtrat wurde Bernsteinsäure gefunden, die Glyoxylsäure constatirten wir im Rückstande; derselbe wurde mit heissem Wasser ausgezogen, die Lösung mit Thierkohle entfärbt, filtrirt, eingeengt und mit Kaliumcarbonat so lange versetzt, als noch ein Niederschlag entstand, filtrirt und zur Krystallisation verdampft. Es hinterblieb eine zerfliessliche Krystallmasse, die alle Eigenschaften des Kaliumglyoxylates zeigte. Die wässrige Lösung reducirte Silbernitrat nach Art der Aldehyde; aus Fehling'scher Lösung schied sich beim Erwärmen Kupferoxydul ab, und verschwanden diese reducirenden Eigenschaften nach dem Erhitzen mit Kalk-

¹⁾ Diese Berichte XIX, 982.

wasser, indem sich Glycolsäure bildete und Calciumoxalat niederschlug. Auf eine quantitative Bestimmung mussten wir verzichten, die Menge der erhaltenen Glyoxylsäure war zu gering. Wir wandten uns nun anderem Materiale zu und gelang es, die Säure in unreifen Aepfeln, Pflaumen, Johannisbeeren, Stachelbeeren und in dem Rhabarber nachzuweisen; am geeignetsten zeigten sich unreife Stachelbeeren. Wir fanden nachstehende Extractionsmethode, welche gleichzeitig den Nachweis von Ameisensäure gestattete, als die beste.

Ganz junge Stachelbeeren, theilweise noch mit den Resten der Blüthenhülle versehen, wurden unter Zusatz von Wasser zerquetscht, ausgepresst und der Saft colirt. Behufs Abscheidung der Proteinkörper und Nachweis der Ameisensäure wurde der Saft in einer Retorte mit Vorlage längere Zeit zum Sieden erhitzt¹⁾. Die verdichteten Dämpfe besaßen eine schwach saure Reaction, reducirten ammoniakalische Silbernitratlösung, Tollen's Reagens, und gaben in neutraler Lösung mit Eisenchlorid eine blutrothe Färbung, Reactionen, die sämmtlich auf Ameisensäure hinweisen. Die Flüssigkeit in der Retorte wurde noch warm filtrirt, auf dem Wasserbade zur dünnen Syrupconsistenz eingedampft und dann mit Aether extrahirt. Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterblieb eine gelbbraune, syrupförmige Masse; dieselbe wurde in wenig Wasser wieder aufgenommen, mit Thierkohle behandelt, filtrirt und zunächst auf dem Wasserbade, schliesslich im luftleeren Raume über Schwefelsäure abgedampft. Es hinterblieb ein farbloser, stark sauer reagirender Syrup, der alle Eigenschaften der Glyoxylsäure zeigte: er reducirte in der Kälte ammoniakalische Silbernitratlösung und in der Wärme Fehling'sche Lösung. Nach dem Neutralisiren der heissen Lösung mit Calciumcarbonat und Abfiltriren schied sich nach dem Erkalten weisse Krystalldrusen eines in heissem Wasser löslichen, ammoniakalische Silbernitratlösung reducirenden Kalksalzes ab. Wurde die Lösung der Säure mit Kalkwasser versetzt, so entstand ebenfalls ein weisser, in Essigsäure löslicher Niederschlag von Calciumglyoxylat. Nach dem Kochen der Säurelösung mit überschüssigem Kalkwasser schied sich ein in Essigsäure nicht mehr löslicher Niederschlag von Calciumoxalat ab, die davon abfiltrirte Flüssigkeit reducirte Fehling'sche Lösung nicht mehr und gab nach dem Verdunsten die so charakteristischen, wawellitartigen Krystalldrusen von Calciumglycolat, nach der bekannten Umsetzung in Oxalsäure und Glycolsäure, welche die Glyoxylsäure beim Erhitzen mit Basen erleidet. Endlich wurde noch das Kalksalz analysirt.

0.0746 g des über Schwefelsäure getrockneten Salzes gaben 0.0184 g Calciumoxyd.

¹⁾ Vergleichende Versuche zeigten, dass unter diesen Bedingungen keine Glyoxylsäure mit den Wasserdämpfen übergeht.

Berechnet für $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ Calciumglyoxalat	Gefunden
Ca 18.02	17.56 pCt.

In den Blättern sämmtlicher oben angeführter Pflanzen, in deren Früchten wir die Glyoxylsäure nachweisen konnten, haben wir, nach deren Auspressen unter Zusatz von Wasser, Erhitzen der Flüssigkeit behufs Abscheidung der Proteinstoffe und Abfiltriren, mit ammoniakalischer Silbernitratlösung dieselben Reductionerscheinungen beobachtet wie für die Glyoxylsäure, so dass dieselbe zweifellos in den Blättern entsteht und wohl von ihnen aus in die Früchte gelangt. Ferner beobachteten wir, dass mit zunehmender Reife die Menge der Glyoxylsäure allmählich abnimmt, in den Früchten schliesslich gänzlich verschwindet, während sie sich gleichzeitig in den Blättern noch nachweisen lässt. Wir werden auf diesen Umstand, der für die Bildung der Fruchtsäuren nicht unwesentlich sein dürfte, später zurückkommen.

2. Ueber das Vorkommen von Bernsteinsäure und Kaliumnitrat in dem Rhabarber.

Wird der aus den Blattstielen des Rhabarbers durch Auspressen erhaltene Saft zum Sieden erhitzt, filtrirt, auf dem Wasserbade zur Syrupconsistenz verdampft, der Rückstand mit Alkohol in der Wärme ausgezogen und filtrirt, so scheiden sich nach dem Erkalten weissliche Krystalle ab, die nach dem Auflösen in Wasser, Behandeln der Lösung mit Thierkohle und abermaligem Krystallisirenlassen in farblosen, langen, prismatischen Nadeln anschiessen und nichts anderes als Kaliumnitrat sind. Die Menge des Salpeters in dem Rhabarber ist so bedeutend, dass ein einziger Tropfen des ausgepressten Saftes genügt, um mit Brucin und Diphenylamin sofort die Salpetersäurereaction zu geben.

Aus dem vom Salpeter getrennten Alkohol schossen, nach dem Verdunsten desselben, säulenförmige Krystalle an, die durch Wiederauflösen und Behandeln mit Thierkohle gereinigt wurden und sich als Bernsteinsäure zu erkennen gaben. Die Säure bildete weisse, sublimirbare Krystalle, welche bei 180° schmolzen; ihre Lösung wurde nicht durch ammoniakalisches Chlorcalcium gefällt; Eisenchlorid gab in neutraler Lösung einen hellbraunen, voluminösen Niederschlag und mit Silbernitrat schied sich weisses Silbersuccinat ab, das wir einer Analyse unterwarfen.

0.490 g des bei 100° getrockneten Silbersalzes gaben 0.317 g Silber.

Berechnet	Gefunden
Ag 65.06	64.69 pCt.

In den Rückständen des Alkohols gelang es uns, durch die gebräuchlichen Reagentien viel Aepfelsäure, sowie freie und gebundene Oxalsäure nachzuweisen. Das gleichzeitige Vorkommen von Salpeter und Oxalsäure in der Rhabarberpflanze dürfte dieselbe ganz besonders dazu eignen, um eine noch offene Frage der Pflanzenphysiologie zu beantworten. Bekanntlich assimiliren die Pflanzen den Stickstoff wesentlich in Form von Nitraten; damit diese nun zur Synthese der Proteinstoffe dienen können, muss zunächst die Salpetersäure in Freiheit gesetzt werden, um dann eine ähnliche Reduction zu erleiden wie die Kohlensäure. Nach Emmerling¹⁾ ist es die Oxalsäure, welche die Salpetersäure in den Pflanzen in Freiheit setzt, eine Ansicht, welche er durch die Thatsache stützt, dass Oxalsäure in wässrigen Lösungen von Kalium-, Natrium- und Calciumnitrat die betreffenden Oxalate ausscheidet, während freie Salpetersäure in Lösung geht. Reinke²⁾ bemerkt dagegen wohl mit Recht, dass es zweifelhaft sei, ob diese Art der Abscheidung von Salpetersäure in dem Pflanzenreiche die einzige sei, um so mehr, als bis jetzt keineswegs in allen Pflanzen Oxalsäure nachgewiesen werden konnte. Wir bemerken ferner dazu, dass, wenn Emmerling's Ansicht die richtige ist, in dem Rhabarber sich freie Salpetersäure neben Salpeter, Oxalaten und Oxalsäure vorfinden müsste, ein Nachweis, den wir bislang experimentell nicht liefern konnten.

3. Ueber das Vorkommen einer Glycobernsteinsäure in den Pflanzen und deren Nachweis als Monojodbernsteinsäure.

Wie bekannt, enthalten die unreifen sauren Früchte keine Spur von Stärkemehl, das doch zu den verbreitetsten Bestandtheilen der vegetabilischen Zelle gehört. Als wir uns über diesen Mangel durch eigene Anschauung belehren wollten, waren wir nicht wenig erstaunt, zu beobachten, dass, wenn man zu dem Saft irgend einer unreifen Frucht oder Beere: Pflaumen, Kirschen, Aepfel, Johannisbeeren, Stachelbeeren, Bananen u. s. w. eine Jodlösung fügt, diese, je nach der Reife der Frucht, in mehr oder weniger grosser Menge zu einer farblosen Lösung aufgenommen wird, am meisten, je unreifer die Frucht ist. Es gelang uns bald, die absorbirbare Jodmenge zu bestimmen, indem wir dem Saft entweder Stärkekleister oder Schwefelkohlenstoff als Indicator zusetzten und dann so lange Jodlösung hinzufügten, bis die mit Stärkekleister versetzte Flüssigkeit sich blau oder bis der Schwefelkohlenstoff beim Umschütteln sich violett färbte. Dass eine so auffallende Erscheinung noch nicht beobachtet sein sollte, war kaum

¹⁾ Jahresbericht für Chemie 1872, 794.

²⁾ Reinke, Lehrbuch der allgem. Botanik 474.

anzunehmen, und fanden wir denn auch, auf das Jahr 1861 zurückgehend, dass dieselbe zuerst von Buignet beobachtet und studirt wurde. Buignet, in einer hoch interessanten, wohl nicht genügend berücksichtigten Arbeit¹⁾ »Ueber den Ursprung und die Umwandlung des Zuckers in sauren Früchten« kam zu Resultaten, die sich folgendermaassen resumiren lassen: »In den unreifen Früchten findet sich eine, dem Tannin verwandte, jodabsorbirende Substanz vor, deren Menge mit zunehmender Reife abnimmt, bis sie völlig verschwindet. Dieselbe bildet eine gelbe, amorphe, in den meisten Lösungsmitteln unlösliche Masse; Säuren und Fermente verwandeln sie in rechtsdrehenden, gährungsfähigen Zucker, dessen Menge sich auch durch Fehling'sche Lösung bestimmen lässt. Trotzdem die Substanz mit Eisensalzen keinerlei Färbung gab, rechnete Buignet sie dennoch zu den Gerbstoffen, weil dieselbe sich wie ein Glycosid verhielt und damals das Tannin noch zu dieser Körperklasse gezählt wurde.« — Schon aus dieser letzten Betrachtung ergibt sich, dass Buignet's Schlussfolgerungen irrig sein mussten; dennoch hielten wir es für nothwendig, zunächst nach seiner Vorschrift zu arbeiten und haben zu dem Zwecke den Saft unreifer Trauben, Stachelbeeren, Johannisbeeren, Aepfel und Bananen der Untersuchung unterworfen. Die verwendete Jodlösung wurde durch Lösen von 5 g Jod in Alkohol und Verdünnen mit Wasser auf ein Liter dargestellt.

Die Fruchtsäfte wurden zunächst erhitzt, dann filtrirt, nöthigenfalls mit Thierkohle entfärbt, auf 15° erkalten gelassen und dann so lange mit Jodlösung versetzt, bis Schwefelkohlenstoff nach dem Schütteln sich violett färbte. Es bildete sich ein brauner, flockiger, voluminöser Niederschlag, der theilweise in der Flüssigkeit suspendirt blieb. Nach zwölfstündigem Stehen wurde abfiltrirt und gelang es leicht, in der Flüssigkeit, nach Zusatz von Chlorwasser und Schwefelkohlenstoff, gebundenes Jod nachzuweisen, während keine Spur freien Jods mehr vorhanden war. Der Niederschlag wurde mit heissem Wasser bis zum Verschwinden der Jodreaction ausgewaschen, dann getrocknet und bildete ein braunes, amorphes, in Wasser und Alkohol unlösliches Pulver, das stickstofffrei ist und keine Spur von Jod mehr enthält, denn weder nach dem Behandeln mit Chlorwasser und rauchender Salpetersäure, noch nach dem Glühen mit Kalium konnte eine Jodreaction erhalten werden. In kaustischen Alkalien löste sich die Substanz mit rothbrauner Farbe auf und ward auf Säurezusatz wieder ausgefällt. Beim Erhitzen mit Salzsäure und auch mit Schwefelsäure bildete sich kein Zucker, und dürfte demnach der Körper zu den Pectinstoffen zu zählen sein. Jedenfalls wird durch das Gesagte Buignet's Annahme, dass die Verbindung ein gerbstoffartiges Gly-

¹⁾ Ann. Chem. Phys. LXI, 282.

cosid sei, widerlegt und, wenn es diesem Forscher gelang aus ihr Glycosen abzuschneiden, so war das nur möglich, wenn der Niederschlag nicht völlig ausgewaschen wurde, denn, wie nachstehende Schilderung es darthun wird, findet sich die jodabsorbirende Substanz nicht im Niederschlage, sondern in der Lösung und zwar in der That in Form eines Glycosids, zu dessen Abscheidung wir auf verschiedenen Wegen gelangten.

Die ausgepressten Fruchtsäfte wurden auf dem Wasserbade bis zur Hälfte ihres Volumens eingedampft, dann einige Stunden stehen gelassen, die Flüssigkeit abgehebert, mit neutralem Bleiacetat versetzt, filtrirt, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff von überschüssigem Blei befreit und nach dem Verjagen des Schwefelwasserstoffes und abermaligem Filtriren so lange mit der Jodlösung versetzt, bis keine Jodabsorption mehr stattfand. Nach zwölfstündigem Stehen wurde von den oben erwähnten Pectinstoffen abfiltrirt. Es resultirte eine braun gefärbte Flüssigkeit, welche nach Zusatz von Chlorwasser und Schwefelkohlenstoff eine starke Jodreaction gab; dieselbe reducirte Fehling'sche Lösung und zeigte die von dem Einen von uns angegebene Glycosidreaction¹⁾. Was letztere anbetrifft, so müssen wir bemerken, dass höchstwahrscheinlich schon in dieser wässrigen Lösung das vorhandene Glycosid eine Spaltung in Säure und Glycose erlitten hat; wir werden darauf zurückkommen. Die Flüssigkeit wurde nun auf zwei verschiedene Weisen behandelt:

1) Dieselbe wurde auf dem Wasserbade zur Extractconsistenz eingedampft, dann wiederholt mit absolutem Alkohol ausgezogen, der Alkohol der vereinigten Auszüge abdestillirt; der Rückstand wurde in Wasser aufgenommen, mit Kohle entfärbt und das Filtrat zuerst auf dem Wasserbade, dann über Schwefelsäure im luftleeren Raume verdampft. Es hinterblieb ein gelblicher, stark sauer reagirender Syrup; er reducirte Fehling'sche Lösung, gab mit krystallisirter Galle die Zuckerreaction und erlitt nach Zusatz von Hefe die alkoholische Gährung; seine Lösung drehte die Polarisationssebene nach rechts, so dass neben einer Säure noch Traubenzucker vorhanden war; die Säure ergab sich als Monojodbernsteinsäure. Setzt man zu der concentrirten Lösung des Rückstandes Bleiacetat, so scheidet sich Jodblei aus, wendet man jedoch verdünnte Lösungen an, so entsteht ein weisser Niederschlag von basischem Bleimonojodsuccinat, ein Salz, das man noch leichter nach der anderen Bereitungsweise erhält.

2) Die jodhaltige Flüssigkeit wird bis auf circa 90° erwärmt und mit basischem Bleiacetat versetzt; es entsteht ein flockiger Nieder-

¹⁾ Brunner, diese Berichte VI, 97. Statt der damals vorgeschlagenen wässrigen Lösung eingetrockneter Galle verwendet man besser die sogenannte krystallisirte Galle.

schlag, den man schnell auf ein Filter bringt und mit heissem Wasser auswäscht. Filtrat und Waschwasser kühlt man dann rasch durch fließendes Wasser ab; von den ersten sich abscheidenden kleinen Krystallen, die durch noch anhaftende Extractivstoffe grau gefärbt erscheinen, filtrirt man abermals ab und versetzt nun die Flüssigkeit mit dem gleichen Volum Alkohol. Es entsteht ein weisser, krystallinischer Niederschlag, den man durch nochmaliges Lösen in heissem Wasser und Ausfällen mit Alkohol reinigt. Das so erhaltene Bleisalz bildet kleine weisse, prismatische Krystalle, die schwer in kaltem, hinlänglich in heissem Wasser löslich sind und auf 100° erwärmt werden können, ohne Zersetzung zu erleiden; für sich im Glasrohre erhitzt sublimirt Jodblei.

Die Analyse des bei 100° getrockneten Salzes führt zu der Formel $C_4H_3Pb_2JO_5$.

1) 0.4832 g Substanz gaben 0.1345 g Kohlensäure und 0.0176 g Wasser.

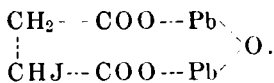
2) 0.209 g Substanz gaben 0.0727 g Jodsilber.

3) 0.432 g Substanz gaben 0.386 g Bleisulfat.

4) 0.114 g Substanz gaben 0.103 g Bleisulfat.

Berechnet		Gefunden			
für $C_4H_3Pb_2JO_5$		I.	II.	III.	IV.
C	7.14	7.59	—	—	— pCt.
H	0.44	0.39	—	—	— »
J	18.8	—	18.8	—	— »
Pb	61.4	—	—	60.88	61.4 »

Diese Zahlen, sowie das Verhalten des Salzes lassen es als ein basisches Bleimonojodsuccinat erkennen, $C_4H_3PbJO_4 + PbO$, von der Constitution:



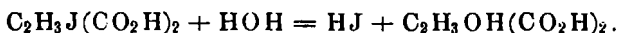
Dass wirklich das Bleisalz einer Monojodbernsteinsäure vorliegt und nicht etwa dasjenige eines Jodderivates der im Pflanzenreiche so sehr verbreiteten Aepfelsäure, geht besonders noch daraus hervor, dass die freie Säure sich in wässriger Lösung beim Behandeln mit molekularem Silber in Aepfelsäure und nicht in Weinsäure umsetzt, wie es der Fall sein müsste, wenn das Salz einer Jodäpfelsäure zukäme. — Versuche, die freie Jodbernsteinsäure zu erhalten, scheiterten an der leichten Zersetzbarkeit derselben, und mussten wir uns mit der Gewinnung der durch Umsetzung aus ihr entstehenden Aepfelsäure begnügen: Das Bleisalz wurde, in Wasser suspendirt, mit Schwefelwasserstoff zersetzt, abfiltrirt und die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur im luftleeren Raum verdampft. Es hinterblieb ein gelblicher

Syrup, der bereits freies Jod enthielt und durch keinerlei Behandlungswiese zur Erzeugung einer einheitlichen Substanz zu bringen war. Wir lösten daher den Rückstand wieder in Wasser auf und digerirten ihn mit molekularem Silber. Von dem sich ausscheidenden Jodsilber ward abfiltrirt und die Lösung im luftleeren Raume verdichtet. Es hinterblieb eine weisse, krystallinische, äusserst leicht zerfliessliche Masse mit allen Eigenschaften der Aepfelsäure: mit Bleiessig entstand in der Lösung ein weisser Niederschlag, der sich in der Hitze gummiartig zusammenballte. Eisenchlorid rief, nach dem Neutralisiren mit Ammoniak, keinen Niederschlag hervor und gab das weisse, bei 100^o getrocknete Silbersalz Zahlen, die dem Silbermalat entsprechen:

0.462 g des bei 100^o getrockneten Salzes gaben 0.284 g Silber.

	Berechnet	Gefunden
Ag	62.0	61.5 pCt.

In gleicher Weise wie das Silbersalz der Monobrombernsteinsäure, zersetzt sich auch die Monojodbernsteinsäure in Aepfelsäure:



Dieselbe Umsetzung vollzieht sich beim Behandeln der Monojodbernsteinsäure mit Eisenchlorid. Das Bleisalz wurde mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt, filtrirt, mit Ammoniak neutralisirt und Eisenchlorid zugefügt; es entstand eine rothbraune Lösung, die beim Erhitzen Jod abschied, aus der ein Zusatz von Ammoniak kein Eisenoxyd mehr ausfällte, eine Eigenschaft, welche dem Ferrimalat zukommt.

Es warf sich nun die Frage auf: welches ist die jodabsorbirende Substanz in den Pflanzen? Eiweisskörper und Tannin, welche Jod absorbiren, müssen ausgeschlossen werden; sie waren durch Erhitzen und Behandeln mit Bleiacetat ausgefällt, auch gab keiner der so behandelten Säfte mit Eisensalzen die Gerbstoffreaction und konnten qualitativ nur organische Säuren und Glycosen nachgewiesen werden. Schon bevor wir die Bildung von Monojodbernsteinsäure erkannten, liessen wir Jod auf Glyoxylsäure, Glycolsäure, Oxalsäure, Bernsteinsäure, Aepfelsäure, Weinsäure, Traubensäure und Citronensäure einwirken — keinerlei Jodabsorption erfolgte. Dann, nachdem die Monojodbernsteinsäure neben Glycosen erkannt war, liessen wir Jod sogar unter Druck auf Bernsteinsäure und auch auf Traubenzucker einwirken, — vergebens. Da nun weder die von uns in den Pflanzen nachgewiesenen Säuren, noch der Traubenzucker für sich allein Jod absorbiren, in den vorliegenden Pflanzensäften aber kein anderer Körper nachzuweisen war, so drängte sich uns der Gedanke auf, dass die jodabsorbirende Substanz ein Glycosid sein könnte, dessen Jodderivat sich beim Behandeln mit basischem Bleiacetat in Monojodbernsteinsäure

und Glycose¹⁾ spaltet. War dem so, dann musste nach dem Behandeln der Pflanzensäfte mit einem die Glycoside zerstörenden Reagens die Jodabsorption aufhören. Das Experiment hat diese Vermuthung bestätigt. Erhitzt man einen jodabsorbirenden Pflanzensaft nur kurze Zeit mit verdünnter Natronlauge oder auch mit verdünnter Schwefelsäure, so wird, nach dem Neutralisiren, kein Jod mehr aufgenommen. Nicht so vollständig ist die Wirkung der Hefe. Man constatirt nach Verlauf der Gährung eine Verminderung der Jodaufnahme, aber keine völlige Spaltung des Glycosides.

Angesichts der Umsetzung des hier in Betracht kommenden Glycosides in Bernsteinsäure und Glycose, sind wir berechtigt, dasselbe als eine »Glycobernsteinsäure« anzusprechen. Versuche, die reine Verbindung darzustellen, gelangen bis jetzt nicht und wollen wir daher nur in Kürze die wichtigsten, dieses Ziel erstrebenden Operationen anführen.

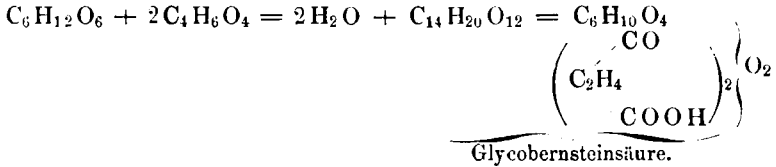
Der Saft unreifer Stachelbeeren wurde erhitzt, filtrirt und mit neutralem Bleiacetat versetzt, bis kein Niederschlag mehr entstand, wiederum filtrirt und das Glycosid mit basischem Bleiacetat ausgefällt. Es bildete sich ein gelblicher Niederschlag, der durch kein Mittel frei von noch anhängenden Farbstoffen zu bekommen war. Nach dem Zersetzen desselben mit Schwefelwasserstoff und Verdunsten der Lösung im luftleeren Raum, hinterblieb eine hellgelbe, syrpförmige Masse, die aus einem Gemenge von Bernsteinsäure und Glycose bestand. Wie die durch Einwirkung von Jod auf die erwähnten Pflanzensäfte jedenfalls entstehende Jodglycobernsteinsäure sich in Monojodbernsteinsäure und Glycose spaltet, so erleidet die freie Glycobernsteinsäure dieselbe Zersetzung in Bernsteinsäure und Glycose.

Wir suchten nun durch Analysen des Bleisalzes die Zusammensetzung der Glycobernsteinsäure erkennen zu können. Bei der Unmöglichkeit, das Bleisalz ganz frei von anhaftenden Farb- oder Extractivstoffen zu bekommen, musste auf eine Elementaranalyse zunächst verzichtet werden. Wir schritten daher zur Bestimmung der durch Spaltung entstehenden Zuckermenge und derjenigen des Bleies. Was den Zucker anbetrifft, so liessen alle Reactionen denselben mit ziemlicher Sicherheit als Dextrose erkennen; da wir aber bei verschiedenen Analysen, das eine Mal durch Titration mit Fehling'scher Lösung, das andere Mal durch gravimetrische Bestimmung des ausgeschiedenen Kupferoxyduls, ziemlich abweichende Zahlen erhielten, so müssen wir auf deren Mittheilung vorläufig verzichten. Immerhin

¹⁾ Alles lässt vermuthen, dass die hier in Frage kommende Zuckerart Dextrose ist; da wir aber noch nicht hinlänglich experimentelles Material zur Verfügung haben, um uns bestimmt darüber aussprechen zu können, so werden wir vorläufig noch den allgemeinen Ausdruck »Glycose« anwenden.

berechtigten aber die gefundenen Werthe, im Anschluss an die Bleibestimmung, eine Formel aufzustellen.

0.3181 g des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0.3149 g PbSO_4 , was einem Bleigehalt von 67.3 pCt. entspricht. Diese Bleimenge würde einem Salze von der Formel $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{Pb}_4\text{O}_{14}$ angehören können, welches 67.3 pCt. Blei verlangt. Dasselbe würde von einer Glycobernsteinsäure $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_{12}$ abstammen, die als eine Verbindung von 2 Molekülen Bernsteinsäure mit 1 Molekül Glycose zu betrachten wäre:



Wir sahen oben, dass aus der Jodglycobernsteinsäure sich das basische Bleisalz der Monojodbernsteinsäure, $\text{C}_4\text{H}_3\text{Pb}_2\text{JO}_5$, abscheidet, welches die Elemente des neutralen Salzes, verbunden mit einem Molekül Bleioxyd = $\text{C}_4\text{H}_3\text{JPbO}_4 + \text{PbO}$, enthält. Dem würde obige, unter allem Vorbehalte gegebene Formel der Glycobernsteinsäure entsprechen. Auch sie fixirt auf je ein Molekül Bernsteinsäure ein Atom Blei und ein Molekül Bleioxyd und bildet so das basische Salz $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{Pb}_4\text{O}_{14} = \text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{Pb}_2\text{O}_{12} + 2\text{PbO}$, in welchem das Blei nicht nur Wasserstoffatome des Carboxyls, sondern theilweise diejenigen der alkoholischen Hydroxylgruppen der Glycose ersetzt.

4. Versuche zur Synthese der Glycobernsteinsäure.

Erhitzt man Traubenzucker und Bernsteinsäure während einiger Stunden auf 150—180° im Paraffinbade, oder, mit wenig Wasser versetzt, im zugeschmolzenen Rohre zwei bis drei Stunden lang auf 130°, so erhält man ein Product, welches in geringer Menge Jod absorbirt, demgemäss also Glycobernsteinsäure einschliessen muss. So vielfach wir auch die Gewichtsverhältnisse und die physikalischen Bedingungen änderten, glückte es doch nicht, zu einer Substanz zu gelangen, aus der sich die Glycobernsteinsäure von stets noch vorhandener Bernsteinsäure hätte trennen lassen. Günstiger gestaltete sich der Versuch, als wir unsere Zuflucht zur Gewinnung der Jodglycobernsteinsäure nahmen.

6 g Traubenzucker, 4 g Bernsteinsäure, 4 g Jod wurden mit 20 ccm Wasser und 2 ccm Alkohol während mehrerer Stunden im Druckrohre so lange auf 110° erhitzt, bis ein gleichförmiges, hellbraunes Liquidum entstanden war. Der Röhreninhalt wurde auf dem Wasserbade eingengt, wieder mit Wasser behandelt, filtrirt und das Filtrat mit Kohle

entfärbt¹⁾. Nach abermaligem Filtriren und Verdunsten im luftleeren Raume hinterblieb eine hellgelbe, mit Krystallen durchsetzte Masse, die ein Gemisch von Traubenzucker, Bernsteinsäure und Monojodbernteinsäure war. Die Krystalle wurden durch Abpressen getrennt, mit Wasser etwas ausgewaschen und zeigten dann alle Reactionen der Monojodbernteinsäure, indem z. B. Chlorwasser aus ihnen Jod abschied, Bleiessig in concentrirter Lösung einen gelben Niederschlag von Jodblei, in verdünnter Lösung einen weissen Niederschlag gab. Auch hier war es nicht möglich, die Bernsteinsäure von der Monojodbernteinsäure zu trennen, weshalb denn auch die Bleibestimmungen, auf alle anderen mussten wir verzichten, zu hoch ausfielen. Das Bleisalz wurde durch Fällen der ganz verdünnten Lösung der Säure mit Bleiessig und Alkohol dargestellt.

0.7765 g des bei 100⁰ getrockneten Salzes gaben 0.271 g PbSO₄
= 66.5 pCt. Pb.

0.3445 g des bei 100⁰ getrockneten Salzes gaben 0.339 g PbSO₄
= 67.15 g Pb.

Das basische Bleimonojodsuccinat erfordert 61.4 pCt. Blei. Dass in dem Gemische wirklich Monojodbernteinsäure vorlag, haben wir durch dessen theilweises Ueberführen in Aepfelsäure beweisen können. Zu dem Zwecke wurde das Bleisalz mit Schwefelwasserstoff zersetzt und die entbleite Lösung nach dem Verjagen des Gases mit molekularem Silber erwärmt. Es schied sich Jodsilber aus und konnten wir in der Lösung sodann die Aepfelsäure mit allen ihr eigenthümlichen Reactionen und Eigenschaften erkennen.

Bedenken wir nun, dass weder Bernsteinsäure noch Traubenzucker für sich allein Jod absorbiren, wohl aber ein erhitztes Gemenge derselben; erinnern wir uns ferner, dass die Glycobernteinsäure Jod aufnimmt und sie sowohl als auch ihr Jodderivat schon in wässriger Lösung sich in Glycose und Bernsteinsäure, beziehungsweise Jodbernteinsäure spaltet, so ist es ausser Zweifel, dass wir in dem Einwirkungsproduct von Jod auf Bernsteinsäure und Traubenzucker eine Jodglycobernteinsäure vor uns hatten, die sich bei weiterem Behandeln in Dextrose und Monojodbernteinsäure²⁾ spaltete. — Weitere Versuche zur Synthese der Glycobernteinsäure, unter anderem mit Succinylchlorid, sind im Gange.

¹⁾ Die Entfärbung durch Kohle bietet den Uebelstand, dass dieselbe viel Glycobernteinsäure aufnimmt und sie dann nur spurenweise wieder an andere Lösungsmittel abgibt, eine Erfahrung, welche wir machten, als wir mittelst Kohle das Glycosid aus den Pflanzensäften ausscheiden wollten. Leider konnten wir aber die Kohle durch kein anderes Entfärbungsmittel ersetzen.

²⁾ Wir werden später über verschiedene Darstellungsweisen der Monojodbernteinsäure berichten.

5. Ueber die Verbreitung der Glycobernsteinsäure im Pflanzenreiche und die Beziehungen der Glycoside zu den Assimilationsproducten der Pflanzen.

So weit wir es haben verfolgen können, scheint die Glycobernsteinsäure¹⁾ (oder vielleicht ihr verwandte Glycoside) ganz allgemein im Pflanzenreiche verbreitet zu sein und dürften daher die Glycoside eine wichtige Rolle unter den Assimilationsproducten der Pflanzen spielen. Wir constatirten sie sowohl in Acotyledonen als auch in Mono- und Dicotyledonen; in Angiospermen, deren Chlorphyll sich unter dem Einflusse des Lichtes bildet, in Gymnospermen, deren Chlorophyll auch ohne Belichtung entsteht, und endlich in nicht assimilirenden Pflanzen, in den Pilzen, welche zu ihrer Ernährung schon gebildeter organischer Stoffe bedürfen. Auf letztere, für die Assimilationsfrage so wichtige Beobachtung, werden wir zurückkommen. Und nicht nur constatirten wir die Glycobernsteinsäure — oder sagen wir in diesem allgemeinen Theil und bis zu näherer Erforschung: »die jodabsorbirende Substanz« — in Früchten wie: Aepfel, Pflaumen, Weintrauben, Stachelbeeren, Johannisbeeren, Gichtbeeren und Bananen, sondern auch in den Stengeln und Blättern der Rhabarber-, des Johannis- und Stachelbeerstrauches, des Weinstockes, der Rosskastanie, der Kresse, des Roggens, der Tanne und des Stein- oder Herrenpilzes (*boletus edulis*). In grösster Menge scheint sie in den unreifen Früchten zu existiren, aus denen sie mit fortschreitender Maturität fast völlig verschwindet, während sie in den Blättern noch nachzuweisen ist. So z. B. absorbirten 1 g ganz junger Stachelbeeren, unmittelbar nach dem Ansatz (selbstverständlich wurden Eiweissstoffe etc. stets vorher entfernt) 0.012 g Jod, dann 0.0051 g, später, nahe der Reife, 0.0029 g und bei völliger Maturität kaum noch Spuren von Jod; und, während die Glycobernsteinsäure in den Beeren fast nicht mehr nachzuweisen war, fand sie sich in noch ziemlicher Menge in den Blättern vor. Auch in den einzelnen Pflanzentheilen, z. B. der Frucht, ist ihre Verbreitung nicht immer eine gleichmässige. So absorbiren die Samen der unreifen Stachelbeeren das Doppelte an Jod als wie der Fruchtbrei; dagegen fanden wir im fleischigen Theil völlig reifer Aepfel noch sehr kleine Mengen von Glycobernsteinsäure und in den Kernen keine Spur mehr.

Angesichts dieser Thatsachen kann man sich des Gedankens nicht erwehren, dass die Glycobernsteinsäure, oder sagen wir im Allgemeinen: die Glycoside, eine wichtige Rolle in dem Assimilationsprocess der Pflanzen spielen, dass sie, wie die Stärke, aus der Kohlensäure und dem Wasser

¹⁾ Die Glycobernsteinsäure als solche haben wir in den Stachelbeeren, Johannisbeeren, Bananen und dem Steinpilz nachgewiesen.

der Luft entstehen, und nicht ein Umsetzungsproduct vorher gebildeter Assimilationsproducte, z. B. der Stärke sind. Bevor wir weiter gehen und experimentelle Versuche zur Lösung dieser Frage anführen, müssen wir einem Einwand, der wohl sofort von Seiten der Herren Pflanzenphysiologen erhoben werden wird, entgegentreten oder vielmehr schon hier ihn zu beantworten suchen.

Den bahnbrechenden Arbeiten von Sachs verdanken wir die Kenntniss, dass nur grüne, also chlorophyllführende Pflanzen, Kohlensäure und Wasser der Atmosphäre unter dem Einflusse des Sonnenlichtes, unter Abgabe von Sauerstoff, assimiliren, und dass das erste wahrnehmbare Assimilationsproduct die Stärke ist.

Nun, so wird man einwenden, da die Glycobernsteinsäure in den Pilzen, also in nicht assimilirenden Pflanzen aufgefunden wurde, so kann sie auch kein Assimilationsproduct sein. Der Einwand muss sich Jedem aufdrängen, der auch nur die Elemente der Pflanzenphysiologie sich zu eigen gemacht hat. Wir kommen darüber zu folgender Betrachtung: In pflanzenphysiologischer Beziehung kann man die Pilze mit den Thieren vergleichen. Dem Thiere sind die unorganischen Verbindungen nur mittelbare Quelle der Nahrung; es bedarf zu seiner Ernährung fertig gebildeter, organischer Moleküle, die es durch die Vermittlung der Pflanzen, durch deren Fähigkeit organische Substanzen synthetisch aus unorganischen zu schaffen, erhält. Ganz so die Pilze. Auch sie können nicht aus unorganischer Materie organische Körper erzeugen, sie nähren sich, als Schmarotzer, von vorher gebildeten organischen Stoffen, und enthalten, unter anderem, an Stelle der vegetabilischen Stärke die thierische, das Glycogen. — Was spricht aber gegen die Annahme, dass die Glycoside nicht nur durch Assimilation, sondern unter gewissen Bedingungen auch aus schon fertig gebildeten, organischen Molekülen entstehen können? Hat nicht A. F. W. Schimper nachgewiesen, dass die Stärke sich auch in nicht assimilirenden Pflanzentheilen bilden kann? — Wir citiren aus A. Hansen's interessanter Arbeit¹⁾: »Es fand sich (nach Schimper's Beobachtungen), dass auch hier die Stärkebildung an gewisse Organe gebunden ist, die den Chlorophyllkörnern bis zum gewissen Grade ähnlich sind und den Namen »Stärkebildner« erhielten. Die Bildung der Stärkekörner in oder an diesen farblosen protoplasmatischen Körperchen, welche eine verschiedene Form besitzen, gleicht äusserlich der Entstehung der Stärke in den Chlorophyllkörnern, allein es ist der fundamentale Unterschied wohl im Auge zu behalten, dass die Stärkebildner ihre Stärke nicht durch Assimilation der Kohlensäure erzeugen, sondern dieselbe nur aus schon vor-

¹⁾ A. Hansen, Geschichte der Assimilation und Chlorophyllfunction. Arbeiten des botanischen Instituts in Würzburg. Bd. II, 601.

handenen und aus anderen Zellen zugeführten assimilirten Stoffen umbilden.« Was spricht gegen eine ähnliche Bildung der Glycoside in den Pilzen? Und — hier berühren wir eine vielfach discutirte Frage — sollten nicht die Glycoside, bezw. die Glycosen, Vorläufer der Stärke- und Cellulosebildung sein? Sollten nicht in den Stärkebildnern, die aus anderen Zellen zugeführten assimilirten Stoffe Glycosen sein, und die Stärke aus ihnen durch Dehydratation entstehen? Hydratation und Dehydratation spielen gewiss im pflanzlichen Organismus eine grosse Rolle und würde man mit Unrecht die in demselben vorgehenden Reactionen und die geleistete Arbeit einzig auf Reductions- und Oxydationsvorgänge beziehen. Wie Berthelot¹⁾ den Ursprung der thierischen Wärme nicht einzig auf Sauerstoffaufnahme und Kohlensäureabscheidung zurückführt, sondern aus thermochemischen Gründen die Wasserentziehung und Wasseraufnahme als wichtige Factoren betrachtet, so dürfte dasselbe Phänomen im Pflanzenreich sich zeigen und in demselben Wärme nicht nur durch Assimilation und Athmung, sondern auch durch chemische Umlagerungen, Hydratation und Dehydratation erzeugt werden.

Wir wollen nun nicht behaupten, dass die Stärke absolut aus vorhergebildeten Glycosen entstehen muss und dass die Glycoside als Assimilationsproducte in directer Beziehung zur Ernährung der Pflanzen stehen. Wir werden weiter unten diese Frage wieder aufnehmen, glauben aber dennoch dem Gegenstande schon jetzt noch einige Augenblicke widmen zu müssen.

Der um die Pflanzenchemie so hoch verdiente Forscher Rochleder lenkte bereits vor vielen Jahren die Aufmerksamkeit auf die Glycoside und deren Antheil am Aufbau der Kohlenhydrate in den Pflanzen²⁾. »Es ist selbst möglich«, so sagt er, »dass in einer bestimmten Zellenreihe dabei Stoffe (Glycoside) gebildet, bereits in der nächsten Zellschicht durch ein Ferment zersetzt werden, so dass sie sich nie in grösserer Menge anhäufen können«. Sodann: »Es gelingt mit Leichtigkeit, die verschiedenen Kohlenhydrate in Traubenzucker überzuführen. Bei der sogenannten schleimigen Gährung geht Zucker theilweise in eine Art Gummi über. Mitscherlich hat ein Ferment entdeckt, welches Cellulose in ein lösliches Kohlenhydrat überführt. Es geht daraus hervor, dass es der Pflanze leicht sein muss, die verschiedenen Kohlenhydrate zu erzeugen, wenn einmal eines gebildet ist. Wenn daher die Glycoside durch Einwirkung eines Fermentes Traubenzucker liefern, so wird Cellulose zur Bildung von Zellen ohne Schwierigkeit daraus entstehen können, oder statt der Cellulose Stärke oder Dextrin daraus hervorgehen«.

¹⁾ Berthelot, Essai de mécanique chimique T. 1, 99.

²⁾ Rochleder, Phytochemie pag. 328.

Sachs schenkt diesen Betrachtungen grosse Aufmerksamkeit und sagt darüber¹⁾: »Die Glycoside sind in ihrer Beziehung zur Entwicklung der Gewebe noch nicht (mikrochemisch) untersucht, es fehlt daher an jeder Handhabe zur Beurtheilung der Rolle, die sie bei dem Aufbau der Organe übernehmen; dass der aus ihnen leicht darstellbare Zucker (Glycose) in den Pflanzen frei werden könne, wie bei künstlicher Behandlung, ist möglich, ob er es wirklich thut, ungewiss; wenn aber die Glycoside die Entstehung von Glycosen vermitteln sollten, so wäre wohl anzunehmen, dass diese dann gleich anderen Kohlenhydraten auch zur Zellhautbildung benutzt werden könnte. Den Glycosiden die Vermittlerrolle für die Entstehung aller Kohlenhydrate überhaupt zu übertragen, wie es Rochleder andeutet, scheint doch zu gewagt gegenüber der Thatsache, dass im Chlorophyll der Blätter so grosse Massen von Stärke entstehen, von der man mit Wahrscheinlichkeit annehmen darf, dass sie mit dem Assimilationsprocess unmittelbar zusammenhängt; wenigstens dürfte man, wenn jene Ansicht sich bewähren sollte, erwarten, dass gerade in den chlorophyllhaltigen Assimilationsorganen Glycoside in Masse anzutreffen seien, statt dessen finden sie sich aber, wie es wenigstens scheint, vorzugsweise in den Reservebehältern oder in den Theilen, die sich auf deren Kosten nähren«. Und weiter (S. 360): »Wenn alle Kohlenhydrate ihre Entstehung den Glycosiden verdankten, wenn ohne vorhergehende Bildung eines Glycosides ein Kohlenhydrat sich nicht bilden könnte, dann müsste die Vertheilung der Stoffe in den Pflanzen wohl eine andere sein; dann dürfte man erwarten, dass sich Glycoside in den grünen Blättern, den Assimilationsorganen, allgemein finden, dass ihre Masse aber abnähme in den Ablagerungsorten, dass sie endlich bei der Keimung oder ähnlichen Ernährungsvergängen gar nicht zum Vorschein kämen«.

Dass die Glycoside der mikrochemischen Untersuchung entgingen, ist nur zu begreiflich. Die Glycoside, um die es sich hier handelt, finden sich im Zellsafte gelöst und sind farblos; ferner besitzen wir gegenwärtig noch kein Reagens, welches dieselben direct als solche erkennen liesse, denn selbst die Gallensäurereaction beruht zunächst auf ihrer Spaltung in Zucker. Der Forderung aber, dass, wenn die Glycoside als Assimilationsproducte eine Rolle spielen, sie sich in den chlorophyllhaltigen Theilen der Pflanzen auffinden lassen müssen, hat unsere Untersuchung Genüge geleistet. Nicht so einfach gestaltet sich die Keimungsfrage.

¹⁾ Sachs, Handbuch der Experimental-Physiologie der Pflanzen, 1865, pag. 369.

Um zu prüfen, ob die Glycoside wirklich als Assimilationsproducte und nicht als Producte des Stoffwechsels aufzufassen sind, stellten wir einige Keimungsversuche an.

Gartenkresse wurde im Finstern so weit als möglich keimen gelassen, bis die etiolirten Pflänzchen eine Höhe von 7—10 cm erreicht hatten; dann wurde eine gewogene Menge derselben mit Wasser varriert, zum Sieden erhitzt, mit Bleiacetat u. s. w. behandelt und sodann mit Jodlösung versetzt. Es fand eine sehr geringe Jodabsorption statt, auf 1 g der etiolirten Pflanzen kam $\frac{1}{2}$ mg Jod. Die etiolirten Pflanzen wurden sodann dem Lichte ausgesetzt und nach dem völligen Ergrünen abermals die absorbirte Jodmenge bestimmt: dieselbe war um die Hälfte grösser.

Roggen wurde im Finstern und am Lichte keimen gelassen. Nach 15 Tagen wurden die etiolirten und die grünen Pflänzchen wie oben angegeben behandelt und die Auszüge mit 5 pro mille Jodlösung versetzt. 5 g der etiolirten Pflänzchen absorbirten 0.2 ccm, dieselbe Menge grüner Pflanzen 0.3 ccm Jodlösung.

Da nun die Samen der geprüften Pflanzen keine jodabsorbirende Substanz enthielten, so würden diese Keimungsversuche zunächst ergeben, dass die Glycoside nicht zu den Assimilationsproducten zu zählen sind, sondern aus den Reservestoffen entstehen, demgemäss den Producten des Stoffwechsels angehören. Angesichts der Thatsache aber, dass in den chlorophyllhaltigen Pflanzen ihre Menge zunimmt, ist man andererseits dennoch berechtigt, sie den Assimilationsproducten beizuordnen, und dürften die von uns angestellten Versuche, sowie die oben gelegentlich der Pilze bereits erörterten Verhältnisse zu dem Schlusse berechtigen, dass die Glycoside sowohl durch Assimilation als durch Stoffwechsel entstehen.

Wir können nicht umhin, dankend des Interesses zu erwähnen, welches Herr B. Schnetzler und Herr Dr. Jean Dufour, Assistent am botanischen Institut des eidgenössischen Polytechnikums, dieser Arbeit schenken. Letzterer legte uns unter anderen noch folgende Frage zur Beantwortung vor: »Sind die Glycoside ein Assimilationsproduct, so müssen sie aus den Blättern verschwinden, sobald dieselben kein Chlorophyll mehr enthalten, müssen also z. B. in den weissen Theilen von gescheckten Blättern und in den gelben Herbstblättern fehlen.«

Der Versuch war der Assimilationstheorie günstig. Mit gescheckten Blättern ist das Experiment schwer durchzuführen, weil es fast nicht möglich ist, völlig chlorophyllfreie Parthieen auszuscheiden; immerhin fanden wir, dass bei den Blättern von *Pelargonium roseum* die grünen Theile mehr Jod absorbiren als die weissen. Ganz positiv war das Resultat mit Herbstblättern. Wir sammelten solche von der Rosskastanie und den Stachelbeeren, in denen wir im Sommer die jod-

absorbirende Substanz, und zwar Glycobernsteinsäure, nachgewiesen. Die gelb gewordenen Stachelbeerblätter und die gelben Blattspreiten der Rosskastanienblätter absorbirten keine Spur von Jod mehr, während die getrennten, noch etwas grünen Stiele des Rosskastanienblattes noch ganz geringe Mengen von Jod aufnahmen. So sind wir denn wohl berechtigt, die Glycoside unter die Assimilationsproducte der Pflanzen einzureihen, und treten hiermit an eine der wichtigsten Fragen der Pflanzenphysiologie heran.

Die Thatsachen, auf welche sich die jetzige Assimilationstheorie stützt, sind wenig zahlreich: durch das Chlorophyll assimiliren die Pflanzen im Sonnenlichte Kohlensäure und Wasser unter Abgabe von Sauerstoff, und das erste wahrnehmbare Product der Assimilation ist die Stärke. — Das ist wohl so ziemlich Alles, was man weiss, was man experimentell erforschen konnte, und, lassen wir die von Sachs gemachte Entdeckung der Stärke als Assimilationsproduct bei Seite, so müssen wir gestehen, dass seit den über hundertjährigen Beobachtungen Ingenhous's wenig Neues erkannt wurde, und »was ist das erste Assimilationsproduct« tritt noch heute als eines der wichtigsten zu lösenden Probleme in den Vordergrund.

Liebig nahm als erstes Assimilationsproduct die Pflanzensäuren an, und, da deren Menge beim Reifen der Früchte abnimmt, so gelangte er zu dem Schlusse¹⁾, »dass der Kohlenstoff der organischen Säure in der unreifen Frucht zu einem Bestandtheile des Zuckers in der gereiften wird, dass also durch ein Austreten von Sauerstoff unter Hinzutreten der Bestandtheile des Wassers die Säure übergeht in Zucker«. Diese vielfach bekämpfte und vertretene Ansicht ist bisher direct weder bewiesen noch widerlegt worden. In einer interessanten Mittheilung schloss Ballo²⁾ neuerdings sich der Liebig'schen Hypothese an; auch der Eine³⁾ von uns hat dieselbe früher vertreten; nach den jetzigen Erfahrungen können wir uns derselben jedoch nicht mehr anschliessen. Wir sind gezwungen, eine gleichzeitige Bildung von Säuren und Zucker, welche theilweise sich zunächst zu Glycosiden vereinigen, anzunehmen, müssen daher sowohl die Säuren und Glycoside als auch die Stärke zu den ersten Assimilationsproducten zählen.

Angesichts des Widerspruches, dem wir begegnen werden, muss diese Annahme soviel als möglich des hypothetischen Gewandes entkleidet werden. Bis jetzt huldigen die meisten Pflanzenphysiologen der Ansicht, dass die Zuckerarten Umsetzungsproducte der Stärke sind,

1) Liebig, Die Chemie in ihrer Anwendung auf Agricultur u. s. w., 9. Aufl., herausgegeben von Zoellner, S. 134.

2) Diese Berichte XVII, 11.

3) Brunner, diese Berichte III, 976 und Bull. Soc. vaud. Sc. nat. XIII, 73, pag. 348.

ohne jedoch die von Baeyer¹⁾ ausgesprochene Hypothese gänzlich zu verwerfen, nach welcher die Kohlenhydrate durch Condensation des Formaldehydes entstehen könnten, der, wie schon Rochleder²⁾ annahm, durch Vereinigung des durch Reduction der Kohlensäure erzeugten Kohlenoxydes mit Wasserstoff gebildet würde. Auch was die Pflanzensäuren anbetrifft, herrscht keine Uebereinstimmung der Ansicht. Einige Forscher zählen sie zu den Assimilationsproducten, einige zu den durch Stoffwechsel erzeugten Substanzen und wieder andere zu den Oxydationsproducten. So z. B. sagt Adolf Mayer³⁾, indem er Liebig's Theorie bekämpft: »Wir haben daher, bis genügende Beweise des Gegentheiles vorliegen, uns die Pflanzensäuren, die wir in den verschiedenen Organen vorfinden, als durch secundäre Prozesse entstehend, zu denken, d. i. durch Oxydationsvorgänge der gebildeten organischen Substanz, der Kohlenhydrate oder deren Umwandlungsproductes«. Wenn schon diese Ansicht durch die Zunahme der Pflanzensäuren während der Nacht, wo also wesentlich Oxydationserscheinungen in den Pflanzen beobachtet werden, eine Stütze zu finden scheint, dürfte dieselbe doch wohl zu allgemein gefasst sein und nicht allen Umständen Rechnung tragen. Dass die Säuren auch durch Oxydationsvorgänge entstehen können und theilweise entstehen, ist zweifellos, dennoch aber müssen wir gleichzeitig an ihrer Bildung durch Reduction der Kohlensäure, also während des Assimilationsprocesses, festhalten, denn sie sowohl als auch die Glycosen entstehen in grünen Blättern und Früchten, welche keine Spur von Stärke enthalten. Vom chemischen Standpunkte aus betrachtet, ist ferner nichts plausibler als die Annahme, dass die sauerstoffreiche Kohlensäure durch die in den chlorophyllhaltigen Zellen stattfindende Reduction zunächst in sauerstoffärmere Säuren umgewandelt wird.

Die in Pflanzen unter dem Einflusse des Lichtes vor sich gehenden Prozesse, dürften übrigens weitaus complicirter sein als das allgemein angenommen wird. So handelt es sich jedenfalls nicht einzig und allein um eine Reduction der Kohlensäure; auch die Salpetersäure und Schwefelsäure müssen, damit die Proteinkörper sich bilden können, reducirt werden und könnte der hierbei frei werdende Sauerstoff zur Synthese eines Theiles der organischen Säuren beitragen. Ferner dürfte der aus der Wurzel aufsteigende, sogenannte rohe Nahrungssaft, weitaus intensiver an der Bildung der Pflanzenorgane sich betheiligen als das ihm bislang zugeschrieben wurde. Durch ihn werden die unorganischen Salze in die Zellen eingeführt; dass ohne diese die wichtigsten Verbindungen der Pflanzen nicht ent-

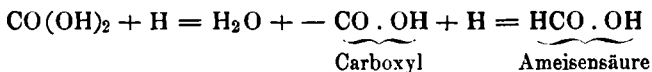
¹⁾ Diese Berichte III, 66.

²⁾ Rochleder, Phytochemie S. 321.

³⁾ A. Mayer, Lehrbuch der Agriculturchemie 1871, S. 139.

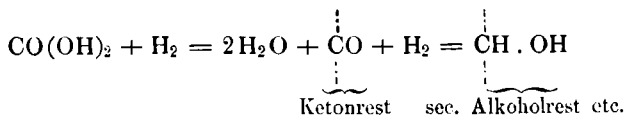
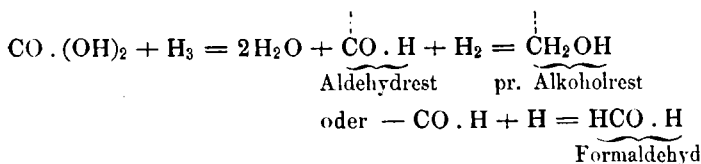
stehen können, darf als zweifellos betrachtet werden, man denke nur an das Chlorophyll, welches ebenso wenig des Eisens entbehren kann, wie der Blutfarbstoff. Dass die in den Pflanzen unter Belichtung sich vollziehende Arbeit höchst complicirt ist, geht noch aus dem von Pringsheim gelieferten Nachweis hervor, dass die Athmung der Pflanzen, also Sauerstoffaufnahme, auch in directem Sonnenlicht stattfindet, und aus den von Dehérain und Maquenne¹⁾ angestellten Versuchen, welche ergeben, dass der eingeathmete Sauerstoff nicht die einzige Ursache der Entstehung der ausgeathmeten Kohlensäure ist, sondern dass ein Theil der Kohlensäure äusseren, der Gährung ähnlichen Erscheinungen, ihren Ursprung verdankt. Auch könnte diese Beobachtung die von A. Mayer, de Vries, Kraus und kürzlich von O. Warburg²⁾ festgestellte Säurezunahme bei Verdunkelung erklären und die Ansicht dieser Forscher, dass die Säurebildung als ein Oxydationsprocess, wahrscheinlich als eine Oxydation der Kohlenhydrate aufzufassen ist, modificiren. Was diese Säurezunahme anbelangt, so dürfte ein neuer Factor in die Versuche einzuführen sein. Bisher wurde die Säuremenge summarisch durch Titration mit Normalalkali bestimmt, ohne dass gleichzeitig der qualitativen Untersuchung Rechnung getragen wäre. Wir halten es für nothwendig und werden unser Augenmerk darauf richten, zu erforschen, ob in der qualitativen Zusammensetzung der Pflanzensäuren Nachts nicht eine Veränderung eintritt. Sollte z. B. die Bildung von Säuren mit höherem Molekulargewicht während der Nacht zunehmen, so würden einfache acidimetrische Bestimmungen, wie sie bisher ausgeführt wurden, nicht genügen.

Auf die Assimilationstheorie zurückkommend, müssen wir zunächst uns fragen, ob es überhaupt möglich sein wird ein einziges, primäres Assimilationsproduct, aus dem durch weiteren Aufbau die mannigfachen Pflanzenkörper hervorgehen würden, aufzufinden, und müssen uns dann sagen, dass aller Wahrscheinlichkeit nach durch Reduction der Kohlensäure gleichzeitig die verschiedensten Verbindungen entstehen. Betrachten wir das Kohlensäurehydrat $\text{CO}(\text{OH})_2$ als diejenige Form, in welcher dieselbe in die Pflanze aufgenommen wird, so ist doch nichts ungezwungener als die Annahme, dass durch Reduction der Kohlensäure in erster Linie die für die Alkohole, Säuren, Aldehyde, Ketone u. s. w. charakteristischen Gruppen entstehen:

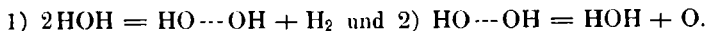


¹⁾ La nature 1885, p. 334.

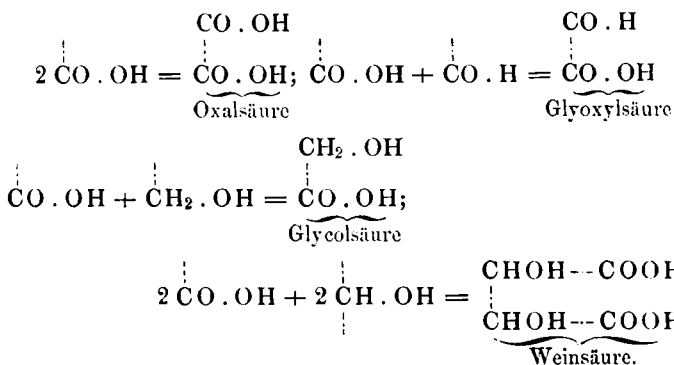
²⁾ Berichte der deutschen botan. Gesellschaft Band III, Heft 7.



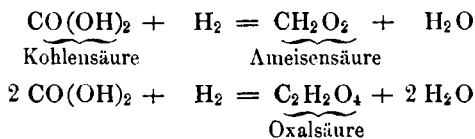
Selbstverständlich betrachten wir das Wasser als die Wasserstoffquelle, und schliessen uns der von Erlenmeyer¹⁾ ausgesprochenen Ansicht an, dass die Wassermoleküle unter dem Einflusse der Sonnenstrahlen und des Chlorophylls zunächst in Wasserstoff und Wasserstoffsperoxyd gespalten werden, und dass letzteres sich alsdann wieder in Wasser und in Sauerstoff, der ausgeathmet wird, umsetzt:



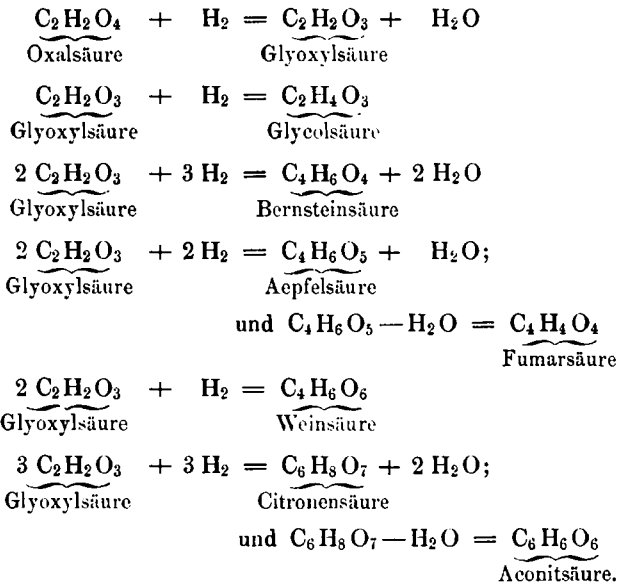
Durch Vereinigung der eben angeführten Reste im Entstehungszustande werden sodann gleichzeitig die verschiedensten Verbindungen entstehen, wie etwa nachfolgende, sich auf die Säuren beschränkende Beispiele es darthun könnten.



Neben diesen Reactionen können und werden höchst wahrscheinlich noch andere verlaufen. Wir geben zunächst die Gleichungen, in deren Sinne unserer Ansicht nach diese Reactionen vor sich gehen dürften:



¹⁾ Diese Berichte X, 634.



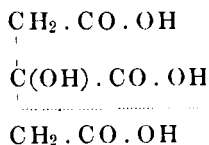
Schon früher stellte der Eine¹⁾ von uns eine ähnliche Reihe auf; damals war es aber noch nicht gelungen die Glyoxylsäure in den Pflanzen nachzuweisen, nachdem dies geschehen, ist die Reihe geschlossen und bleibt uns nur noch übrig die derselben zu Grunde liegenden Motive anzuführen.

Kolbe und Drechsel und Kolbe und Schmidt erkannten zuerst, dass Ameisensäure und Oxalsäure die ersten Reductionsproducte der Kohlensäure sind und, da Oxalsäure durch Einwirkung von Wasserstoff in Glyoxylsäure und letztere in Glycolsäure übergeht, so wird gegen die Auffassung dieser vier Säuren als der ersten Glieder der Reihe kaum ein Einwand erhoben werden können. Was speciell die Glyoxylsäure anbetrifft, so zwingen uns sowohl chemische als auch pflanzenphysiologische Gründe ihr einen hervorragenden Platz unter den an den Synthesen der Pflanzenstoffe theilnehmenden Assimilationsproducten einzuräumen. Wir erinnern daran, dass die aus der Oxalsäure durch Reduction entstehende Desoxalsäure sich in Glyoxylsäure und unter gewissen Oxydationsbewegungen in Tartronsäure spaltet (Brunner²⁾); die früher ausgesprochene Ansicht, dass unter den Nebenproducten bei der Darstellung von Desoxalsäure die Weinsäure zu suchen sei, welche durch Einwirkung von Wasserstoff auf zwei Moleküle Glyoxylsäure entstehen könnte (Brunner), fand später durch

¹⁾ Diese Berichte IX, 984 und Bull. Soc. vaud. Sc. natur. XIII, 356.

²⁾ Diese Berichte XII, 547.

Debus¹⁾ eine experimentelle Bestätigung. Eine andere interessante Beziehung der Glyoxylsäure zu den Pflanzensäuren erhellt aus der Betrachtung, dass die Desoxalsäure sich neben Glyoxylsäure in Traubensäure spaltet, sowie dass letztere synthetisch durch Kochen von Glyoxal mit Blausäure und Salzsäure entsteht. Denkt man ferner an die nahen Beziehungen der Bernsteinsäure und Aepfelsäure zu der Weinsäure, so ist wohl nichts gerechtfertigter als der Schluss: wenn Weinsäure durch Reduction von Glyoxylsäure entsteht, so werden auch Aepfel- und Bernsteinsäure aus ihr in den Pflanzen sich bilden können. Weniger plausibel erscheint im ersten Augenblicke die Hypothese, dass auch die Citronensäure aus Glyoxylsäure in den Pflanzen entstehe. Vergegenwärtigt man sich aber die Constitution dieser dreibasischen Säure, und trennt die direct an den drei Carboxylen haftenden Atomgruppen,



so wird man zugeben müssen, dass durch Condensation und Reduction dreier Moleküle der einbasischen Glyoxylsäure, die als Aldehydsäure²⁾ jedenfalls leicht Condensationsproducte liefert, auch die Citronensäure in den Pflanzen entstehen kann. Was die in obiger Reihe angenommene Bildung der Fumarsäure und Aconitsäure durch Dehydratation der Aepfel- und Citronensäure anbetrifft, so bedarf dieselbe keiner weiteren Erklärung.

Wir sagten, dass auch pflanzenphysiologische Gründe uns veranlassen der Glyoxylsäure eine wichtige Rolle zuzuschreiben; wir werden dazu durch directe Beobachtung getrieben. Die Glyoxylsäure und die anderen ersten Ausdrücke der Reihe: Ameisen-, Glycol- und Oxalsäure, finden sich wesentlich in ganz jungen Früchten, im allerersten Stadium ihrer Entwicklung³⁾. Die höheren Glieder der Reihe nehmen mit fortschreitender Reife an Menge zu,

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 166, 128.

²⁾ Wir gehen nicht so weit wie die HHrn. Oscar Loew und Thomas Bokorny, welche in ihrer Schrift, »die chemische Ursache des Lebens« (München 1881), den von ihnen in lebenden Pflanzenzellen nachgewiesenen Aldehydgruppen eine so eminent wichtige Rolle zuschreiben, dass sie z. B. »die lebendigen Eigenschaften der Protoplasma auf die Energie der Aldehydgruppen zurückföhren«, und schliesslich »die Cardinalfrage: Wie entstand das erste Protoplasma auf Erden? nur als eine Frage der Zeit betrachten.«

³⁾ Horster und Erlenmayer wiesen die Glycolsäure im unreifen Traubensaft nach (Zeitschr. f. Chem. VII, 212).

während die ersten Glieder mehr und mehr abnehmen und, besonders die Glyoxylsäure, mit völliger Maturität gänzlich verschwinden. Während die Glyoxylsäure in den reifen Früchten nicht mehr nachzuweisen ist, findet sie sich in den grünen Blättern noch vor, wird also in ihnen noch erzeugt und muss auf dem Wege bis zur Frucht eine Condensation und Reduction in höhere Fruchtsäuren erleiden.

Wir müssen uns abermals der Entstehung des Zuckers in den Pflanzen zuwenden, und wiederholen: Der gelieferte Nachweis der Glycoside in unreifen Früchten und Blättern und die sich daranschliessenden, oben angeführten Versuche zwingen uns, die Glycoside als Assimilationsproducte aufzufassen, wir müssen daher an einer gleichzeitigen Bildung von Säuren und Glycosen festhalten. Da wir nun chemisch keine Anhaltspunkte haben, welche eine Umwandlung der Fruchtsäuren in Zucker beweisen, so werden die Glycosen wahrscheinlich durch Zusammentritt der aus der Kohlensäure durch Reduction entstehenden Alkohol- und Aldehydgruppen sich bilden.

Zur weiteren Stütze unserer Ansicht müssen wir noch eines Versuches erwähnen. Wir verfolgten die allmähliche, quantitative Säure- und Zuckerzunahme in den Stachelbeeren von ihrem jüngsten Stadium an bis zur völligen Reife. Die Stachelbeeren sind ein vorzügliches Untersuchungsmaterial; wir fanden in ihnen die wichtigsten Fruchtsäuren, als: Ameisensäure, Oxalsäure, Glyoxylsäure, Bernsteinsäure, Aepfelsäure, Weinsäure und Citronensäure. Der Untersuchungsgang der quantitativen Bestimmungen war folgender:

Die Stachelbeeren, jedesmal ein Kilo, wurden zerquetscht, dann stark ausgepresst und der Pressrückstand bis zum völligen Verschwinden der sauren Reaction mit destillirtem Wasser ausgezogen. Die Auszüge wurden zum Sieden erhitzt, noch warm filtrirt, der Rückstand ausgewaschen und die Gesamtmenge der Flüssigkeiten auf zwei Liter verdünnt. Nach dem Entfärben mit Thierkohle wurden alsdann je 100 ccm zur Säurebestimmung mit $\frac{1}{10}$ Normalnatron, und Phenolphthaleïn als Indicator, titirt. Den Säuregehalt berechneten wir auf Bernsteinsäure, da deren Aequivalentgewicht etwa das Mittel desjenigen der vorhandenen Fruchtsäuren bietet.

Zur Zuckerbestimmung wurden 100 ccm der Flüssigkeit mit neutralem Bleiacetat gefällt, filtrirt, der Rückstand ausgewaschen und sodann auf 500, später, bei grösserem Zuckergehalt, auf 1000 ccm verdünnt. Die so erhaltene Flüssigkeit wurde mit Fehling'scher Lösung titirt. Jede Probe der Stachelbeeren wurde auf Glycosen und Rohrzucker geprüft; in keinem Falle konnte letzterer nachgewiesen werden, indem nach geschehener Inversion die Titration stets dieselbe Zuckermenge wie vorher ergab. Wir verzeichnen in nachstehender Tabelle den zu verschiedenen Zeiten gefundenen Zucker- und Säuregehalt

und stellen in runden Zahlen das Verhältniss derselben zu einander daneben.

	Gehalt der Stachelbeeren an Säure	Glycose	Verhältniss d. Säure zur Glycose
1. Mai	5.3 pro Mille	17.5 pro Mille	1 : 3
9. »	8.4 »	19.6 »	1 : 2
23. »	15.5 »	23.5 »	1 : 1.5
4. Juni	19.1 »	18.5 »	1 : 1
20. »	— »	29.4 ¹⁾ »	—
4. Juli	17.1 »	50.26 »	1 : 3
19. »	15.3 »	51.05 »	1 : 3

Diese Zahlen ergeben, dass am Ende der Reife das Verhältniss der Säure zum Zucker dasselbe ist, wie beim Beginn derselben. Johannisbeeren lieferten ein ähnliches Resultat:

7. Mai	5.4 pro Mille	15.8 pro Mille	1 : 2.9
4. Juli	18.3 »	40.5 »	1 : 2.2

Die allgemein verbreitete Ansicht, dass mit fortschreitender Reife der Säuregehalt ab-, der Zuckergehalt zunimmt, trifft demnach, für die vorliegenden Früchte wenigstens, nicht zu. In den ersten Wochen der Entwicklung überwiegt bei diesen Früchten die Säurebildung, und das so lange, als die Frucht noch grün ist, also assimilirbare Eigenschaften besitzt; dann, beim Reifen, beim Gelbwerden, wo das die Assimilation einleitende Chlorophyll verschwindet, tritt zunächst ein Stillstand und schliesslich eine geringe Abnahme des Säuregehaltes ein. Die Zuckerbildung bleibt in den ersten Wochen, so lange die Frucht noch grün ist, fast stationär und nimmt mit dem Verschwinden des Chlorophylls der Frucht rasch zu. Trotzdem ist aber das Verhältniss von Säure zu Zucker in der reifen, süssen Frucht dasselbe, wie in der unreifen, sauren.

Die geringe Säureabnahme gegen Ende der Maturität kann einer theilweisen Sättigung derselben durch vorhandene Basen zugeschrieben werden; der Umstand aber, dass in den Früchten, so lange sie grün sind, der Säuregehalt bedeutend zunimmt, während die Blätter zu der gleichen Zeit nur wenig Säure enthalten, drängt zu der Ueberzeugung, dass die Säuren zum Theil in den Früchten selbst erzeugt werden, dass sie Assimilationsproducte derselben sind. Aus vorhergebildeter Stärke können sie nicht entstehen, denn weder Stachel- noch Johannisbeeren enthalten dieselbe.

Woher kommt es aber, dass die Früchte, trotzdem sie im ersten Stadium dieselbe relative Säure- und Zuckermenge enthalten wie im letzten, zuerst ganz schwach sauer, dann stark sauer und schliesslich

¹⁾ Die Säurebestimmung ging verloren.

angenehm süß-sauer schmecken? Die Erklärung geht ungezwungen aus unserer Untersuchung hervor. Wir zeigten, dass die Glycobernsteinsäure mit zunehmender Reife aus der Beere verschwindet; nun, in der unreifen Frucht ist der Zucker anfangs gänzlich, später noch theilweise an Säure gebunden und findet sich in der Frucht als Glycosid vor; da in dem Glycosid die sauren Carboxylgruppen sowohl als auch die Alkoholgruppen der Glycose theilweise neutralisirt sind, so ist ganz zu Anfang Geschmack und Reaction der Frucht kaum sauer und gleichzeitig auch nicht süß, es ist eben kein freier Zucker vorhanden. Später überwiegt die Säurebildung in den Früchten die in den Blättern vor sich gehende Glycosidbildung, die Frucht schmeckt und reagirt nur noch sauer; dann, bei fortschreitender Reife, hört die Säurebildung in der Frucht wegen Mangels an Chlorophyll auf, während durch fermentative Wirkung der Zellen das Glycosid in freie Säure und freien Zucker gespalten wird. Die Frucht bietet nun den angenehmen Geschmack, welchen ein Gemisch von Zucker und Säure besitzt.

In ähnlicher Weise lässt sich das sogenannte »Nachreifen« der Früchte erklären. Die grün gepflückte Frucht enthält noch unzersetztes Glycosid; wird dieselbe dann lagern gelassen, so spaltet sich mit der Zeit das Glycosid durch Fermentwirkung in Zucker und Säure, eine Spaltung, welche bekanntermaassen durch Wärme beschleunigt wird.

Nachdem Sachs die Stärke als erstes wahrnehmbares Assimilationsproduct erkannt hatte, wurde diese Entdeckung vielfach in dem Sinne gedeutet, dass die Stärke wirklich das erste Assimilationsproduct sei, aus dem durch Spaltung, Oxydation u. s. w. die anderen Pflanzenkörper hervorgehen. In neuerer Zeit glaubt Pringsheim¹⁾, in einem von ihm als »Hypochlorin« bezeichneten Körper, der in allen Chlorophyllkörnern enthalten ist, das allgemeine, primäre Assimilationsproduct der grünen Pflanzen erkannt zu haben. Die chemische Natur dieser Substanz ist aber noch so wenig aufgeklärt, dass wir an diesem Orte nicht näher darauf eingehen können, um so weniger, als Pringsheim's Forschungen über diesen Gegenstand noch nicht abgeschlossen sind.

Wir haben bereits im Vorstehenden die Ansicht ausgesprochen, dass es unseres Erachtens keines besonderen, primären Assimilationsproductes bedarf, um sich die in den Pflanzen vollziehenden Synthesen erklären zu können, auch dürfte es wohl schwerlich gelingen, ein einziges chemisches Individuum aufzufinden, welches die Grundlage aller anderen pflanzlichen Stoffe bildet, aus dem durch weiteren Aufbau Kohlenhydrate, Säuren, Kohlenwasserstoffe, Proteïnkörper u. s. w. hervorgehen. Das erste Assimilationsproduct wird und muss naturnoth-

¹⁾ Chemisches Centralblatt 1880, 31.

wendig ein Monocarbonid sein, bald ein Alkohol-, bald ein Säurerest u. s. w., diese Reste verbinden sich im Entstehungsmoment unter einander und erzeugen so gleichzeitig die verschiedensten organischen Körper, deren erster, sichtbarer, die Stärke ist. Sachs sprach sich bereits in ähnlichem Sinne aus¹⁾: »Wenn ich nach dem Allen die Stärke im Chlorophyll als eines der ersten Assimilationsproducte betrachte, so soll damit nicht gesagt sein, dass innerhalb der Chlorophyllsubstanz Kohlensäure und Wasser unter Abscheidung von Sauerstoff sofort zu Stärkemolekülen sich vereinigen, es braucht nicht einmal sogleich irgend ein Kohlehydrat zu entstehen, es ist möglich und wahrscheinlich, dass der von Sauerstoffabscheidung begleitete Process ein sehr verwickelter ist, aus welchem erst durch zahlreiche chemische Metamorphosen die Bildung der Stärke resultirt. Es wäre sogar nicht unmöglich, dass gewisse nähere Bestandtheile des grünen Plasmas selbst sich an den Vorgängen betheiligen, dass z. B. während des Actes der Sauerstoffabscheidung nicht bloß die Atome des Wassers und des Radicals der Kohleensäure zusammenwirken, sondern dass dabei Spaltungen und Substitutionen in den Molekülen des grünen Plasmas stattfinden.«

Was die Bildung der Stärke, Cellulose und Glycose anbetrifft, so scheint uns am wahrscheinlichsten, dass Stärke und Cellulose aus vorher erzeugter Glycose resultiren. Gegen diese Anschauung wird wohl eingewandt, dass, da es chemisch keine Schwierigkeiten bietet, Stärke und Cellulose in Glycose zu verwandeln, nicht aber umgekehrt Glycose in Stärke, die Zuckerarten aus der Stärke hervorgehen müssen. Dass eine solche Reaction stattfinden kann und auch wirklich stattfindet, lässt sich nicht bestreiten; es spricht für sie unter anderem die von Buignet²⁾ gemachte Beobachtung, dass in unreifen Bananen massenhaft Stärke vorkommt, die allmählich, mit fortschreitender Reife, abnimmt, schliesslich völlig verschwindet und durch Rohrzucker ersetzt wird. Wir stellen diesem Argument ein anderes gegenüber, welches erstens beweist, dass die Stärke nicht unbedingt durch Assimilation in chlorophyllhaltigen Zellen entsteht und entstehen muss, und zweitens, dass Glycose auch ohne gleichzeitige Stärkebildung erzeugt werden kann. Den Beweis dafür finden wir in der Zwiebel (*Allium cepa*), in deren grünen Zellen sich nur Glycose aber keine Stärke findet. Andere Pflanzen, in denen sich fette Oele an Stelle der Stärke erzeugen, bieten ein ähnliches Beispiel.

Um endgültig die Frage zu entscheiden, um festzustellen, dass die durch Assimilation gebildete Stärke und Cellulose das Stadium der Glycose durchlaufen, wird man gezwungen sein, den bisher wesentlich

¹⁾ Handbuch der Experimental-Physiologie der Pflanzen, p. 327.

²⁾ Annal. de Chimie et Physique LXI, 308.

befolgten Untersuchungsgang zu verlassen. Wir glauben nicht irre zu gehen, wenn wir eine theilweise Lösung des Problemes in thermochemischen Studien suchen. Nach Berthelot¹⁾ ist die Bildungswärme der Cellulose (+ 345 Cal.) grösser als diejenige der Glycose (+ 265 Cal.) und werden beim Uebergange von Cellulose in Glycose durch Hydratation 149 Cal. entwickelt. Diese Werthe sind meistens nicht experimentell festgestellt, sondern berechnet.

In neuerer Zeit fanden Berthelot und Vieille²⁾ für die Cellulose andere Werthe (+ 217 Cal.), die nahezu mit den von Stohmann³⁾ erhaltenen übereinstimmen. Stohmann's Untersuchungen über die Wärmewerthe der Kohlenhydrate lehren, dass Bildungswärme der Glycosen geringer ist als diejenige der Saccharosen, Cellulose und Stärke. Für Glycosen und Saccharosen liefert Stohmann Zahlen, welche direct zu dieser Erkenntniss führen. Aus seinen Bestimmungen berechnet sich die Bildungswärme der Glycosen im Mittel auf + 315 Cal., die der Saccharosen auf + 563 Cal. Bei Zugrundelegung der einfachsten Formel, $C_6H_{10}O_5$, für Cellulose und Stärke erhält man für diese Körper eine Bildungswärme von + 217 Cal.; da aber das Molekulargewicht dieser Kohlenhydrate jedenfalls weitaus höher ist als das der Saccharosen, so muss auch ihr Molekularwärmewerth und mit ihm ihre Bildungswärme grösser sein. Es folgt daraus, dass Stärke und Cellulose Endproducte, die Zuckerarten Zwischenproducte der Vereinigung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff zu Kohlenhydraten sein müssen, demnach die Bildung der Glycosen im Allgemeinen derjenigen der Saccharosen und Stärke vorausgeht. Auch die Verbreitung der Stärke und Cellulose im Pflanzenreiche, welche bei Weitem die der Zuckerarten überwiegt, findet eine Erklärung in dem thermochemischen Verhalten der Kohlenhydrate. Wir haben uns einem eingehenderen Studium dieser Frage zugewendet und hoffen in Bälde darüber zu berichten. Was uns ferner zu erforschen bleibt sind folgende Punkte:

Es muss geprüft werden, ob die von uns so allgemein im Pflanzenreich verbreitet gefundene, jodabsorbirende Substanz, die wir in mehreren Pflanzen als Glycobernsteinsäure erkannt haben, mit letzterer identisch ist oder zu ihr vielleicht in ähnlicher Beziehung steht, wie die Lecithine unter einander, wonach die Glycosenreste mit verschiedenen Säureradicalen verbunden sein würden.

Es sind die quantitativen Verhältnisse zwischen den Glycosidmengen der Blätter, Stengel und Früchte zu ermitteln; die gleichen quantitativen Bestimmungen sind für die Säuren auszuführen und muss

¹⁾ Essai de mécanique chimique I, p. 76, 99 u. 406.

²⁾ Compt. rend. 99.

³⁾ Journal für prakt. Chemie, N. F. 31, 291.

in beiden Fällen der Einfluss des Lichtes studirt werden; die betreffenden Pflanzenproben sind daher während der Nacht und zu verschiedenen Tageszeiten zu entnehmen.

Die Keimungsversuche sind zu wiederholen und die etiolirten Pflanzen qualitativ und quantitativ mit den im Licht gewachsenen zu vergleichen.

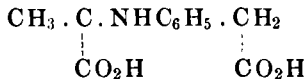
Der Frühling steht vor der Thüre und hoffen wir, zu Ende des Sommers, diese Mittheilung, welche lediglich als Grundlage unserer ferneren Arbeit zu betrachten ist, ergänzen zu können.

Lausanne, im März 1886.

130. Arnold Reissert und Ferd. Tiemann: Ueber Condensationsproducte von β -Anilidosäuren.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DCXXIII; vorgetragen in der Sitzung vom 8. März von Hrn. Reissert.]

Vor einiger Zeit hat M. Schiller-Wechsler¹⁾ im hiesigen Laboratorium eine nach der Formel



zusammengesetzte Anilidobrenzweinsäure dargestellt und beobachtet, dass diese bei der trocknen Destillation in eine um 2 Moleküle Wasser ärmere, indifferente, bei 98° schmelzende Verbindung von der Formel $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{NO}_2$ übergeht, welche, mit Alkalilauge erwärmt, eine von der Anilidobrenzweinsäure völlig verschiedene Säure vom Schmelzpunkt 163° liefert. Wir haben das Studium dieser beiden Substanzen, deren chemische Constitution sich nicht sogleich aus ihrer Bildungsweise ergibt, wieder aufgenommen. Die Resultate der neuerdings angestellten Versuche sind kurz die folgenden:

Pyranilpyroinsäure, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NO}_3 = \text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{NO} \cdot \text{CO}_2\text{H}$.

Die Anilidobrenzweinsäure, $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NO}_4$, verliert, wenn man sie einige Zeit wenig über ihren Schmelzpunkt erhitzt, zunächst ein Molekül Wasser und geht in eine einbasische Säure über, welche wir bis

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 1048.