

**269. Casimir Wurster: Activer Sauerstoff
in lebendem Gewebe.**

(Eingegangen am 25. April.)

Th. Bokorny bezweifelt im letzten Hefte dieser Berichte die Anwesenheit grösserer Mengen von Wasserstoffsuperoxyd in Pflanzensäften, und spricht sich gegen die Anwendung des Tetramethylparaphenylendiamins zum Nachweis des Wasserstoffsuperoxyds aus.

Die gegen das empfindliche Reagens ausgesprochenen Bedenken habe ich in meinen bezüglichen Veröffentlichungen selbst zur Genüge hervorgehoben.

Dass das Tetrapapier im feuchten Zustande an der Luft sich im Laufe von Stunden bläut ist nebensächlich, da man durch einen Kontrollversuch mit feuchtem Papier immer bestimmen wird, wie viel der Färbung durch die Luft, wie viel durch die zu untersuchende Flüssigkeit entsteht.

Man kann stundenlang Luft oder reinen Sauerstoff über das feuchte Tetrapapier leiten ohne dass eine annähernde Bläuung entstände, wie diejenige die viele Pflanzensäfte in einer Minute erzeugen. Bei allen meinen Versuchen bin ich deshalb quantitativ vorgegangen, die von Dr. Schuchardt in Görlitz hergestellte Tetrascala gestattet dies in einfacher Weise.

Viele Pflanzensäfte oxydiren stärker wie eine $\frac{1}{250}$, ja eine $\frac{1}{100}$ Normal-Jodlösung.

Der Speichel gesunder, blonder, junger Männer oxydirt Ammoniak in eisessigsaurer Lösung rasch zu salpetriger Säure.

Aus Gründen, die ich früher entwickelt, kann nach unseren heutigen Kenntnissen die oxydierende Substanz der Pflanzensäfte nur salpetrige Säure oder Wasserstoffsuperoxyd sein.

Ich habe in hunderten von Pflanzen diesen stark oxydierenden Saft vorgefunden, war aber niemals im Stande mit Hülfe der Griesschen Reagentien Salpetrigsäure in den Pflanzen nachzuweisen. Hingegen erzeugen die pathogenen Mikroorganismen, die in salpeterhaltigen Nährmedien wachsen, viel salpetrige Säure.

Wenn das Tetrapapier unter so vielen Umständen gebläut wird, so ist dies ein Zeichen, dass Sauerstoff viel leichter activirt wird, als wir bis jetzt annahmen.

Dass die Dauerform des activen Sauerstoffs in der Regel Wasserstoffsuperoxyd ist, lässt sich in vielen Fällen wie z. B. beim belichteten Aether nachweisen.

Ueber den Unterschied in dem Verhalten des Tetrapapiers gegen Jodzink oder Jodkaliumstärkepapier habe ich ebenfalls früher berichtet.

Das schwach gefärbte Tetrpapier ist in der Regel durch 7 Sauerstoffatome entfärbt, ehe die blaue Jodstärke sich bildet.

Pflanzensäfte, die stark oxydirend auf das Tetrpapier wirken, reagiren ebenfalls auf Jodstärkepapier. Liegt keine salpetrige Säure vor, so ist diese Reaction nur auf Wasserstoffsperoxyd zu deuten.

Wasserstoffsperoxyd ist demnach in Pflanzensäften enthalten und spielt jedenfalls eine wichtige Rolle.

Dass der oxydirende Körper wirklich Wasserstoffsperoxyd ist, geht besonders aus dem Umstande hervor, dass die oxydirende Kraft in wenigen Minuten verschwindet, wenn die chlorophyllhaltige Pflanze zerrieben wird, der oxydirende Saft mit dem Chlorophyll in Berührung kommt.

Im Gegensatz hierzu activiren chlorophyllfreie Gewebe wie das Fleisch vieler Früchte, Wurzeln und Knollen, Sauerstoff, wenn das Gewebe mit Luft in Berührung kommt.

Zur Prüfung meiner Angaben hat Bokorny die Kartoffel mit Tetrpapier untersucht. Auch in diesem Falle bekam derselbe kein entscheidendes Resultat, was um so merkwürdiger ist, als es keinen günstigeren Gegenstand wie die jungen, frischen Kartoffeln giebt, um die schöne Erklärung von Hoppe-Seyler vorzuzeigen, dass durch Reductions-Vorgänge Sauerstoff activirt werden könne, wie Hoppe-Seiler dies mit dem Palladium Wasserstoff nachwies.

Der frische Schnitt einer jungen frisch der Erde entnommenen Kartoffel entfärbt das gebläute Tetrpapier durch Reduction, oxydirt das Papier rasch bei Luftzutritt. Presst man das gebläute Papier zwischen zwei frische Schnittflächen, so wird dasselbe wieder reducirt. Hat die Kartoffel einige Zeit an der Luft gelegen, so ist der oxydirende Körper schon im Gewebe, besonders in der Nähe der Schaale enthalten. Die gekochte Kartoffel bläut das Papier nicht.

Hingegen reducirten die Zwiebel und manche Gemüse immer, nur beim Auskeimen der Zwiebel kann zuweilen eine schwache Sauerstoffactivirung beobachtet werden.

Mit Hülfe des Tetrpapiers gelingt es demnach makroskopisch in der Pflanze gewisse Prozesse und Zustände nachzuweisen, wie dies mit anderen Reagentien nicht möglich war.

Viele dieser Thatsachen passen allerdings nicht in den Rahmen der heutigen Lehren der Pflanzenphysiologie.

Besonders Loew und Bokorny wird der leichte Nachweis des Wasserstoffsperoxyds nicht angenehm sein, da dieselben die Reduction des salpetersauren Silbers, welche durch gebildetes Wasserstoffsperoxyd entsteht, der Anwesenheit von Metaldehyd zuschrieben, und an die Annahme der Aldehydgruppe im Eiweiss weitgehende Speculationen knüpften, ja sogar damit die chemische Ursache des Lebens ergründet haben wollen.

Bekanntlich hat schon vor Jahren Baumann das Irrthümliche

dieser Auffassung nachgewiesen, und ebenfalls den silberreducirenden Körper für Wasserstoffsperoxyd angesprochen.

Das Tetrapapier weist nun eine dauernde starke Reduction in vielen chlorophyllfreien Organen nach. Chlorophyllhaltige Organe, ja die Chlorophyllkörnchen wirken oxydirend auf das Reagens ein.

Die Assimilation, die Reduction der Kohlensäure setzt natürlich eine starke Reduktionskraft des betreffenden Protoplasmas voraus. Da diese starke Reduktionskraft hauptsächlich chlorophyllfreien Organen zukommt, so dürften gegen die Erklärung der Reduction der Kohlensäure durch das Chlorophyll sehr berechtigte Zweifel auftreten.

Hingegen ist es zweifellos, dass das chlorophyllfreie Protoplasma in gewissen Lebensstadien, bei Luftzutritt einen stark oxydirenden Körper erzeugt, der sich wie Wasserstoffsperoxyd verhält, durch eine fermentartige Wirkung chlorophyllhaltiger Organe unter Sauerstoff-Entwicklung hingegen rasch diese oxydirende Eigenschaft verliert.

Zerquetscht man Stengel von *Leontodon Taraxacum* unter Quecksilber, so kann das Auftreten freien Sauerstoffs nachgewiesen werden.

Ich habe deshalb schon früher¹⁾ die Wirkung des Chlorophylls dahin gedeutet, dass dieselbe nicht eine assimilirende, sondern eine lediglich schützende ist. Das Chlorophyll zersetzt besonders im Sonnenlichte das von dem Protoplasma erzeugte Wasserstoffsperoxyd, bildet gewöhnlichen Sauerstoff, verhindert demnach eine Selbstverbrennung der Pflanze.

Dass hierbei ein Gegensatz zwischen dem activen Sauerstoff des Chlorophylls und dem activen Sauerstoff des Saftes stattfindet, wie ich denselben für die Geschlechtsproducte des Frosches wahrscheinlich gemacht habe derart, dass das Chlorophyll wie der Samen dem Ozon gleichkommt, der Zellsaft wie das Ei dem Wasserstoffsperoxyd entspricht, ist wahrscheinlich, da die Chlorophyllklümpchen das Tetrapapier langsam färben, nicht aber das Dipapier.

Jedenfalls ist die Anwendung des Tetrapapiers im Stande zum Nachweise neuer Thatsachen und Vorgänge zu führen.

Ich will diese Veranlassung benutzen kurz zu erörtern, weshalb ich auf den Nachweis des activen Sauerstoffs solch grossen Werth lege.

Für die Erklärung der Thätigkeit des Protoplasmas bedürfen wir der Annahme stark reducirender Gruppen.

Entstehen solche reducirende Atomcomplexe durch Einwirkung des activen Sauerstoffs auf das Ammoniak, so kommen wir der Lösung des Räthsels der vielfachen Lebensthätigkeiten des Protoplasmas einen Schritt näher.

Victor Meyer und seine Schüler haben in dem Hydroxylamin einen Körper mit stark activen Wasserstoffatomen kennen gelehrt. Die

¹⁾ Centralblatt für Physiologie 1887, 33.

Wasserstoffatome der Gruppen $H.O.NH_2$ sind im Stande den fest gebundenen Aldehyd-Sauerstoff an sich zu reißen. Ebenso verhält sich die Hydrazingruppe Emil Fischer's.

Entsteht durch Oxydation aus dem Ammoniak als erstes Product Hydroxylamin $H.O.NH_2$ oder eine Verbindung von Wasserstoff mit Stickoxydul $H_2.N.O.NH_2$, so wäre damit auch eine Erklärung für die reducirende Wirkung des Protoplasmas angebahnt.

Victor Meyer und E. Schulze haben jedoch vergeblich in Pflanzensäften nach Hydroxylamin gefahndet. Auch mir ist es trotz jahrelanger Versuche bis jetzt noch nicht gelungen, Hydroxylamin direct durch Oxydation des Ammoniaks zu gewinnen.

Dies ist leicht erklärlich, da das Hydroxylamin so rasch zu Stickoxydul, Salpetrigsäure und Salpetersäure weiter oxydirt wird.

Ebenso dürfte es wohl kaum möglich sein das erste Oxydationsproduct des Ammoniaks die stark reducirende Gruppe $O < \begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 \end{matrix}$ zu fassen.

Dass ein dem Hydroxylamin ähnlicher Körper als Zwischenproduct bei der Oxydation des Ammoniaks entsteht, geht jedoch mit Sicherheit aus der von mir veröffentlichten Thatsache hervor, dass Ammoniak bei Gegenwart von Wasserstoffsperoxyd und Phenolen so rasch Chinonimide, also Derivate des Hydroxylamins bildet.

Chinonimide entstehen aus Ammoniak und Phenolen, nicht nur durch zugefügtes Wassersperoxyd, sondern auch durch Einwirkung der Luft allein. Mischt man Ammoniak, Phenol und kohlen-saures Natron in den früher angegebenen Verhältnissen, so entsteht bei Luftzutritt rasch das blaue Salz des Chinonimids.

Besonders schön zeigt diese Bildung das Thymol, welches als schwache Säure bei Gegenwart von Ammoniak allein freies, rothes Thymochinonimid bildet, bei Anwesenheit von Soda entsteht jedoch das blaue Natriumsalz.

Die Chinonimide selbst sind wieder sehr active Körper, werden in saurer Lösung in Amidphenole und das stark oxydirende Chinon gespalten.

Das Amidphenol hingegen wirkt in alkalischer Lösung stark reducirend, verbindet sich mit den Phenolen direct zu dem Reductionsproduct der Chinonimide.

Ich habe in Kürze die Gesichtspunkte dargelegt, welche mich bewogen haben, dem Auftreten des activen Sauerstoffs so viel Bedeutung beizulegen, und hoffe dadurch auch Andere zu veranlassen, diesem schwierigen Gebiet die nöthige Aufmerksamkeit zuzuwenden.

Berlin, den 25. April 1888.

Gad's Abtheilung, Physiologisches Institut.