

Zur Chemie heterotropher Phanerogamen

(II. Mitteilung)

von

F. Wosolsobe und J. Zellner.

(Mit 2 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Juli 1914.)

Die Durchführung der vorliegenden Untersuchungen war eine Konsequenz der Ergebnisse, welche die chemische Analyse einer Reihe von heterotrophen Phanerogamen geliefert hatte.¹ Es hatte sich herausgestellt, daß die Heterotrophen in ihrer chemischen Zusammensetzung nicht erheblich von den ihnen verwandten, normal assimilierenden Pflanzen abweichen und daß daher, um den chemischen Vorgängen bei der Symbiose näherzukommen, ganz besonders die chemischen Veränderungen studiert werden müssen, welche in der Wirtspflanze infolge der Einwirkung des Parasiten vor sich gehen. Zur Durchführung solcher Untersuchungen haben wir zunächst die sogenannten Tabakwürger (*Orobanche Muteli* Schlitz. und *Orobanche ramosa* L.) gewählt, und zwar einerseits deshalb, weil diese in größerer Menge erhältlich sind, andererseits weil das chemische Studium dieser bekannten Schädlinge der Tabaksfelder auch von praktischem Interesse sein konnte. Das Pflanzenmaterial (die Schmarotzer selbst, wie auch gesunde und befallene Tabakwurzeln) haben wir in reichlicher Menge von der k. k. österreichischen Tabakregie durch gütige Vermittlung des Herrn Finanzrates Dr. Karl

¹ Monatshefte für Chemie, XXXV, p. 333 (1914).

Preißecker erhalten, dem wir sowohl hierfür wie auch für die freundliche Beschaffung einschlägiger Literatur und für wertvolle mündliche Mitteilungen unseren besten Dank aussprechen.

Sämtliche Materialien sind im lufttrockenen Zustand untersucht, die Analysenergebnisse auf wasserfreie Substanz berechnet worden. Im folgenden soll zunächst die qualitative und quantitative Untersuchung der *Orobanche Muteli*, dann jene der von diesem Parasiten befallenen wie auch gesunder Tabakswurzeln besprochen werden; den Beschluß bilden ähnliche, aber weniger ausführliche Untersuchungen der *Orobanche ramosa* und der von ihr befallenen Tabakswurzeln.

I.

Für die chemische Analyse der *Orobanche Muteli* standen uns mehrere Kilogramm des lufttrockenen Materials zur Verfügung.

Nach Dr. Preißecker hat sich der Parasit, welcher auch auf Hanf, Mais, Paradiesäpfeln und Kartoffeln lebt, erst seit der Einführung des Tabakbaues in Südtirol und Dalmatien an die neue Wirtspflanze angepaßt und ist zu einem der schlimmsten Feinde der Tabakkulturen geworden. Er sitzt auf den Wurzeln der Tabakpflanzen auf und bewirkt, daß die Blätter der letzteren klein bleiben, bald welken und vergilben und schließlich ein wertloses oder minderwertiges Produkt liefern. Oft verliert der Tabak mehr als die Hälfte seines normalen Gewichtes.

1. Mineralsubstanzen. Der Aschengehalt ist bei Pflanzen verschiedenen Standorts ziemlich schwankend.

Pflanzen aus Vergorac (Dalmatien): 18·7078 g Trockensubstanz ergaben 1·2096 g Rohasche, entsprechend 6·46⁰/₁₀.

Pflanzen aus Sinj (Dalmatien): 5·0468 g Trockensubstanz lieferten 0·4596 g, entsprechend 9·11⁰/₁₀.

Pflanzen aus Drniš (Dalmatien): 5·0113 g Trockensubstanz ergaben 0·2651 g Asche, entsprechend 5·29⁰/₁₀.¹

¹ Wir müssen bemerken, daß wir das Material bloß mechanisch (durch Bürsten, Zerkleinern und Absieben) gereinigt haben, da das Waschen getrockneter Pflanzenteile ohne Verlust an löslichen Stoffen nicht möglich ist. Nun lassen sich die feinsten, hartnäckig anhaftenden Tonteilchen auf trockenem Wege nicht völlig entfernen und daher erscheint sowohl die Gesamtasche, wie auch der Prozentsatz an SiO₂ und Al₂O₃ höher als der

Die quantitative Analyse der Asche (von Pflanzen aus Vergorac), nach den gebräuchlichen Methoden ausgeführt, ergab folgende Werte:

In Prozenten der	Rohasche (6·46%)	Reinasche (5·82%)
Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	12·75	14·14
CaO	3·56	3·95
MgO	0·58	0·64
K ₂ O	39·39	43·69
Na ₂ O	0·27	0·30
Cl	4·64	5·15
SO ₃	3·28	3·64
P ₂ O ₅	6·38	7·08
CO ₂	7·38	—
SiO ₂	20·61	22·86
C	2·46	—
	101·28	101·45
Dem Cl entsprechender O abgezogen	1·02	1·13
	100·26	100·32

Der hohe Kaligehalt ist für derartige Parasiten charakteristisch.¹ Auffallend ist der hohe Kieselsäure- und Tonerdegehalt, der sich auch bei den Tabakswurzeln findet. Auch die Menge des Chlors ist erheblich; vielleicht hängt dies damit zusammen, daß der Standort der Pflanze nicht allzu-

wirklichen Pflanzenasche entspricht, wie wir uns durch Parallelversuche an gewaschenem Material überzeugt haben. Dieser Umstand beeinflußt wohl die Prozentsätze, nicht aber das Verhältnis der übrigen Mineralbestandteile zu einander. Das gleiche gilt für die unten mitgeteilten Aschenanalysen der Tabakswurzeln. Dort wäre wahrscheinlich der Unterschied der kranken und gesunden Wurzel noch schärfer hervorgetreten, wenn die Analysenzahlen auf wirkliche Reinasche hätten bezogen werden können.

¹ So für *Monotropa* und *Cuscuta* nach Weevers (Rec. trav. bot. Neerland, 1912, 8).

weit von der Meeresküste entfernt lag. Kalk- und Magnesia-gehalt sind recht niedrig.

2. Petrolätherauszug. Für die qualitative Untersuchung haben wir hier wie auch im folgenden Material von verschiedenen dalmatinischen Standorten verwendet. Die quantitativen Bestimmungen wurden stets mit Pflanzen von Sinj durchgeführt, welche von den befallenen Tabakswurzeln losgelöst und zugleich mit diesen sowie mit gesunden Wurzeln vom selben Feld analysiert wurden. Die Menge des Petrolätherextraktes ist gering.

15·640 g Trockensubstanz gaben 0·1103 g Extrakt = 0·710%. Das Rohfett bildet eine gelbe bis braune, dickflüssige Masse, die nach einigem Stehen einen krystallinischen Stoff ausscheidet. Die wichtigsten Konstanten dieses Rohfettes sind folgende:

a) 1·3493 g Rohfett verbrauchten zur Neutralisation 3·27 cm³ Lauge (1 cm³ = 0·026658 g KOH) und weiters zur Verseifung 5·17 cm³ Alkohol. Lauge (1 cm³ = 0·026319 KOH), daher Säurezahl 64·61 und Verseifungszahl 165·41.

2·2778 g Rohfett verbrauchten 5·0 cm³ der obigen wässrigen Lauge zur Neutralisation und weitere 8·50 cm³ der alkoholischen Lauge zur Verseifung, daher Säurezahl 58·52, Verseifungszahl 156·73. Im Mittel also: Säurezahl 61·56, Verseifungszahl 161·06. Die Titrationen sind wegen der dunklen Farbe des Fettes unscharf (als Indikator wurde Alkaliblauf 6B verwendet).

b) 0·3014 g Fett addierten in 16 Stunden 12·55 cm³ Hübl'scher Jodlösung (1 cm³ = 0·021096 g J), daher Jodzahl = 87·84, 0·3804 g Fett verbrauchten 15·46 cm³ derselben Jodlösung, daher Jodzahl 85·74, im Mittel 86·79.

c) 3·6271 g Rohfett ergaben 0·7605 g unverseifbare Stoffe, entsprechend 20·97%.

11·055 g lieferten 2·1615 g Unverseifbares = 19·55%, im Mittel 20·26%.

Das Unverseifbare besteht aus mehreren Substanzen. Die eine ist amorph und gelb gefärbt; sie bleibt in den Mutterlaugen, wenn man das Rohprodukt aus Essigester umkrystallisiert. Der krystallisierende Körper läßt sich durch öfteres Umkrystallisieren aus Petroläther, Essigester und Alkohol unter eventuellem Zusatz von Tierkohle reinigen, doch ist seine Isolierung dadurch erschwert, daß ihm noch ein anderer gegen Lösungsmittel sich ähnlich verhaltender

Stoff von niedrigerem Schmelzpunkt (wahrscheinlich ein Wachsalkohol) beigemischt ist. Schließlich wurde die Substanz bis zur Konstanz des Schmelzpunktes (134°) gereinigt. Sie krystallisiert nicht besonders gut; aus Essigester und Chloroform erhält man Nadeln, aus Alkohol sechsseitige, anscheinend monokline Tafeln, doch sind die Krystalle mikroskopisch klein. Der Körper gibt die Liebermann'sche Reaktion sowie die Reaktion mit Chloroform und Schwefelsäure; bei der letzteren erscheint die Chloroformschicht anfangs fast farblos, färbt sich aber nach einigem Stehen violett, während die Schwefelsäureschicht ihre rotgelbe Farbe und grüne Fluoreszenz beibehält. Dampft man den Stoff mit etwas konzentrierter Salpetersäure ein und befeuchtet den Rückstand mit Kalilauge, so tritt eine rotgelbe Färbung auf. Sämtliche Reaktionen weisen mit Bestimmtheit darauf hin, daß ein Phytosterin vorliegt. Dies wird auch durch die Analyse bestätigt:

0·2024 g lufttrockene Substanz ergaben bei der Verbrennung 0·5892 g CO_2 und 0·2074 g H_2O_1 sowie 0·0008 g Asche.
0·1843 g im CO_2 -Strom bei 110° getrocknet verloren 0·0078 g Krystallwasser.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $\text{C}_{26}\text{H}_{44}\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	Gefunden
C	80·00	79·70
H	11·79	11·46
Krystallwasser..	4·61	4·23

Sonderbarer Weise ist der Körper optisch inaktiv. Dieser Umstand sowie die Unklarheit, die noch in der Chemie der Phytosterine herrscht, lassen eine Identifizierung desselben nicht zu, obwohl in der Literatur mehrere recht ähnliche Stoffe beschrieben werden.¹

Die Seifenlösung wurde nach dem Ausschütteln und Filtrieren mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt. Die ausgeschiedenen Fettsäuren sind halbfest und braun gefärbt. Für eine nähere Untersuchung reichte ihre Menge nicht aus.

¹ Vgl. Euler, Pflanzenchemie, 1908, p. 134 und Wehmer, Pflanzenstoffe, 1911, Register.

Die Unterlage enthielt Phosphorsäure (von Lezithin herrührend) und Glycerin, welche in bekannter Weise nachgewiesen wurden.

3. Ätherauszug.

15·6400 g Trockensubstanz gaben 0·0676 g Extrakt = 0·43 %.

Dieser Extrakt ist braun und sehr zähflüssig. Wasser nimmt geringe Mengen desselben auf, die Lösung reagiert stark sauer und ist durch Bleiacetat fällbar. Es handelt sich um kleine Quantitäten freier Pflanzensäuren, die aber nicht identifiziert werden konnten.

Die Hauptmenge ist ein braunes Harz, dessen alkoholische Lösung durch FeCl_3 oliv gefärbt, durch kaliumbichromat und Kupferazetat braun gefällt wird; alkoholische Lauge liefert einen in Wasser löslichen Niederschlag. Wässrige Lauge wie auch Sodalösung bringen die Hauptmenge des Harzes in Lösung. Aus der letzteren werden die freien Harzsäuren als graugelbe, gut filtrierbare Flocken niedergeschlagen.

Nikotin ist nicht nachweisbar.

4. Alkoholauszug.

8·9730 g Trockensubstanz, vorher mit Äther erschöpft, gab an 95-prozentigem Alkohol 2·2152 g Extrakt = 24·68 % ab, davon waren in Wasser unlöslich 0·2480 g = 2·76 %.

Nach genügendem Einengen scheidet sich aus der Flüssigkeit ein Gemisch fester Stoffe aus, welche abgesaugt wurden. Das feste Produkt wurde mit Wasser digeriert; der unlösliche Anteil desselben ist ein Lezithin; er quillt in Wasser zu einer sehr schlecht filtrierbaren Masse auf, die amorph eintrocknet. Die Lösung dieser Substanz in Ätheralkohol wird durch alkoholische CdCl_2 -Lösung in gelblichen Flocken gefällt. Nach dem Verschmelzen mit Soda und Salpeter ist reichlich Phosphorsäure nachweisbar.

Der wasserlösliche Anteil der oben erwähnten Ausscheidung ist leicht krystallisiert zu erhalten. Zur Reinigung wird er mehrfach aus heißem, wässrigem Alkohol unter

Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert und bildet Nadeln, die öfters Seidenglanz zeigen. Aus wässriger Lösung erhält man harte Prismen. Der Körper ist optisch inaktiv. Sämtliche Eigenschaften weisen auf Mannit hin, was auch durch die Elementaranalyse bestätigt wird. Nur der Schmelzpunkt ist etwas überhöht (170°). Diese Erscheinung ist schon öfters beobachtet worden.¹

0.2614 g Substanz gaben 0.3786 g CO_2 und 0.1816 g H_2O .

In 100 Teilen:

	Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$	Gefunden
C	39.56	39.50
H	7.69	7.71

Die Menge des Mannits dürfte einige Prozente der Trockensubstanz betragen. Das alkoholische Filtrat von der Lezithin- und Mannitausscheidung wird völlig vom Lösungsmittel befreit und mit Wasser aufgenommen. Es scheidet sich ein Phlobaphen in Form eines gelben, sehr fein verteilten und schlecht filtrierbaren Niederschlages aus. Der Körper ist in wässrigem Alkohol und Azeton löslich, gibt mit FeCl_3 eine olivbraune Färbung und schmilzt im feuchten Zustande auf dem Wasserbad zu einer dunklen, fadenziehenden Masse zusammen.

Das Filtrat von Phlobaphen wurde mit basischem Bleiacetat gefällt, wobei ein Niederschlag (A) und ein Filtrat (B) resultierten. Der Niederschlag wurde zum größten Teile mit H_2SO_4 zerlegt, wobei die Färbung von grünlich in rosa umschlug (Anthokyan), der Rest des Bleies mit H_2S entfernt und die erhaltene Flüssigkeit im Vakuum eingedampft. Der Rückstand ist eine braune glasige Masse, welche der Hauptsache nach aus Gerbstoff besteht. Derselbe wird in wässriger Lösung durch Bleizucker unvollständig weißlich, durch Bleiessig blaßgelb gefällt. FeCl_3 gibt eine grüne Reaktion, FeSO_4 bewirkt keine Färbung; $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ fällt einen braunen klumpigen Niederschlag, ebenso ammoniakalische

¹ Zellner, Monatshefte für Chemie, 1914, p. 355.

Kupferacetatlösung; Bromwasser liefert eine gelbliche Trübung, Leimlösung und Hautpulver fällen.

Das Filtrat *B* wurde mit H_2S entbleit und im Vakuum konzentriert. Es scheidet nichts krystallisierendes aus, reduziert stark Fehling'sche Lösung und gibt eine kräftige Reaktion mit α -Naphtol. Aus einem Teil der Flüssigkeit wurde in bekannter Weise das Glukosazon bereitet; nach mehrfachem Krystallisieren aus wässrigem Alkohol wurde es rein erhalten, wie der Schmelzpunkt (205°) und die Analyse bewies.

0.2712 g bei 100° getrocknetes Produkt lieferten 38.6 cm^3 N bei 746 mm und 25° , entsprechend 15.57% N gegen 15.64% der Theorie.

Bezüglich der quantitativen Bestimmung des Traubenzuckers siehe unten (Wasserauszug).

Ein anderer Teil der Flüssigkeit wurde mit Alkaloidreagentien geprüft, ergab aber keine nennenswerte Reaktion. Es wurde zwar aus einer großen Menge Extrakt soviel eines basischen Körpers mittels Kaliumquecksilberjodides erhalten, daß einige Hundertelgramme eines gelben, in Alkohol schwer löslichen Platindoppelsalzes dargestellt werden konnten. Es dürfte sich aber hier um Cholin (aus Lezithin) handeln, denn die spezielle Prüfung der Pflanze auf Nikotin nach Kießling (siehe unten) verlief ergebnislos.

5. Wasserauszug.

8.9730 g trockenes Material, vorher mit Äther und Alkohol ausgezogen, wurden mit siedendem Wasser erschöpft, der Extrakt auf 1 l gebracht, in 200 cm^3 der Extraktgehalt bestimmt: 0.3520 g , entsprechend 19.62% .

6.3161 g Trockensubstanz wurden im kupfernen Soxhlet mit heißem Wasser erschöpft. Extraktmenge: 2.3224 g . Asche derselben 0.3289 g ; somit die Menge sämtlicher in Wasser löslicher Stoffe 36.77% , Extraktasche 5.21% .

Zur Bestimmung der Dextrose wurden 8.973 g Trockensubstanz 2 Stunden auf dem Wasserbad mit Wasser digeriert, die Flüssigkeit auf 500 cm^3 gebracht und je 25 cm^3 derselben zur Reduktion nach Allihn verwendet. Gefunden a) 0.0387 g Cu, entsprechend 4.52% Dextrose, b) 0.0383 g Cu, entsprechend 4.46% Dextrose, im Mittel 4.49% .

Zur Bestimmung der freien Säure wurden 7.1450 g Trockensubstanz mit Wasser extrahiert und 100 cm^3 der auf 500 cm^3 aufgefüllten Lösung mit Kalilauge ($1 \text{ cm}^3 = 0.026658 \text{ g}$ KOH) und Phenolphthalein titriert; verbraucht 0.75 cm^3 , entsprechend 1.39% KOH.

Der Wasserauszug enthält noch etwas Phlobaphen und Gerbstoff. Er wird eingengt und mit Alkohol gefällt. Die Fällung wird im heißem Wasser gelöst, nach dem Erkalten wird etwas Salzsäure zugesetzt und neuerdings gefällt; durch Wiederholung der Prozedur (unter Zusatz von Wasser-



Fig. 1.

Stärkeköerner aus dem verdickten Teil des Stengels von *Orobanche Muteli*.
Vergrößerung 400.

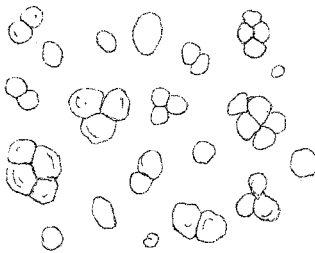


Fig. 2.

Stärkeköerner aus der gesunden Tabakswurzel. Vergrößerung 400.

stoffhyperoxyd) kann schließlich ein wenig gefärbter, amorpher Körper erhalten werden, der alle Eigenschaften der Stärke besitzt. Wie die mikroskopische Untersuchung ergibt, findet sich die Stärke in Form ziemlich großer Körner (siehe Abbildung) besonders im unteren, knollig verdickten Teil des Stengels vor, der eine Art Speichergewebe zu enthalten scheint.

Die quantitative Stärkebestimmung wurde nach der Methode von Baumert und Bode durchgeführt. Zwei Proben von je 4·486 g Gewicht wurden mit Wasser unter Druck behandelt, die Flüssigkeiten auf 250 cm³ gebracht, davon 100 cm³ mit 10 cm³ zehnprozentiger Lauge versetzt und davon 25 cm³ in bekannter Weise weiterbehandelt. Gewogen in einem Falle 0·0675 g, im zweiten 0·0642 g Stärke, entsprechend 16·55, beziehungsweise 15·740/0, im Mittel 16·150/0 Stärke.

Außerdem scheint noch ein zweites Kohlehydrat vorhanden zu sein, welches in Wasser und wässrigem Alkohol leichter löslich ist wie Stärke und so wie diese durch Bleiessig, Ätzbaryt und alkoholische Lauge gefällt wird, in wässriger Lösung opalisiert, mit Jod eine rotbraune Färbung liefert. Es scheint demnach Amylodextrinstärke vorzuliegen. Ob dieselbe präformiert vorhanden ist oder sich erst beim Trocknen der Pflanzen bildet, läßt sich, da frisches Material nicht zur Verfügung stand, nicht entscheiden, doch ist eine derartige Stärkemodifikation mehrfach in Heterotrophen gefunden worden.¹

Die Menge stickstoffhaltiger Substanzen ist gering.

2·2433 g Trockensubstanz, nach Kjeldahl aufgeschlossen, verbrauchten 9·0 cm³ H₂SO₄ (1 cm³ = 0·003338 g N), daher N = 1·340/0.

Von anorganischen Stoffen finden sich im Wasserauszug reichlich K, ziemlich viel Cl und PO₄, wenig SO₄; Ca erheblich, Mg wenig.

6. Gerüstsubstanzen.

In indifferenten Lösungsmitteln sind 54·560/0 der Trockensubstanz unlöslich.

Die Rohfaser wurde nach der Wendermethode ermittelt: 5·5205 g Trockensubstanz lieferten 1·0045 g Rohfaser = 18·200/0.

II.

Die Untersuchung der Tabakwurzeln wurde zum Zwecke des Vergleichs in der Weise vorgenommen, daß die korrespondierenden Bestimmungen an Material vom gleichen Feld, beziehungsweise an jenen befallenen Wurzeln ausgeführt

¹ Euler, Pflanzenchemie, 1908, I, p. 60.

wurden, deren Parasiten abgelöst und, wie oben mitgeteilt, chemisch untersucht worden waren. Demgemäß wurde für die Aschenanalysen¹ Material aus Vergorac verwendet. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Prozente der Asche	Gesunde Wurzel		Befallene Wurzel	
	Rohasche 4·48 ⁰ / ₁₀	Reinasche 3·84 ⁰ / ₁₀	Rohasche 4·63 ⁰ / ₁₀	Reinasche 4·35 ⁰ / ₁₀
Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	15·10	17·61	16·10	17·15
CaO	20·22	23·57	27·50	29·28
MgO	0·74	0·86	0·86	0·92
K ₂ O	13·13	15·31	3·62	3·82
Na ₂ O	0·45	0·52	} nicht sicher bestimmbar	
Cl	2·09	2·44		
SO ₃	6·71	7·82	4·71	5·02
P ₂ O ₅	6·13	7·15	6·25	6·66
CO ₂	12·21	—	4·95	—
SiO ₂	21·46	25·02	32·86	34·99
C	2·02	—	2·46	—
	100·26	100·30	100·18	100·17
Dem Cl entsprechender O abgezogen	0·47	0·55	0·49	0·52
	99·79	99·75	99·59	99·65

Eisen ist nur in geringer Menge in den Aschen vorhanden und wurde daher nicht getrennt bestimmt. Lithium, das bisweilen in Tabaksaschen vorkommt, ließ sich nicht nachweisen.

Der Vergleich der beiden Aschenanalysen ergibt als wichtigstes Resultat die bedeutende Verarmung der befallenen Wurzel an Kalium; diese Verarmung entspricht dem hohen Kalibedürfnis des Parasiten (vgl. Seite 3). Hand in Hand damit geht (trotz der Anreicherung an Kalk) eine

¹ Vgl. Fußnote auf p. 1512.

Verminderung der Alkalität der Asche, wie folgende Zahlen zeigen:

		gesunde Wurzel	kranke Wurzel	Orobranche
1 g Rohasche	verbraucht zur Neutralisation Kubikzentimeter $\frac{n}{2}$ Säure	{ 11·19	{ 6·25	{ 9·65
1 g Reinasche				

Das Kalium wird also größtenteils als organisches Salz in den Parasiten herübergezogen.

Von anderen lebenswichtigen Elementen sind noch vermindert die Phosphor- und Schwefelsäure, was noch deutlicher hervortritt, wenn man die Zahlen der zweiten Kolonne in entsprechender Weise auf den verminderten Kaliwert der vierten Kolonne umrechnet. Hingegen ist die Menge des Kalkes in höherem Grade vermehrt als sich aus der Verminderung des Kaliums berechnet und in noch höherem Grade gilt dies von der Kieselsäure. Die Werte von Eisen- und Tonerde, Magnesia und Chlor zeigen keine erheblichen Unterschiede; beim Cl ist dies einigermaßen verwunderlich, da der Parasit ungefähr doppelt so viel davon enthält, wie die Tabakswurzel; wahrscheinlich kann die Wurzel die kleinen absoluten Mengen Cl, um die es sich hier handelt, leicht aus dem Boden nachziehen.

Was die organischen Stoffe anbelangt, so liegen, obwohl der Tabak zu den chemisch bestbekanntesten Pflanzen gehört, doch bezüglich der Wurzeln nur wenige dürftige Angaben vor. Wir haben von einer detaillierten qualitativen Analyse abgesehen und nach einer bloß orientierenden Voruntersuchung eine Reihe von quantitativen Bestimmungen ausgeführt, welche Einblick in die stofflichen Veränderungen gewähren können. Das Material stammte aus Sinj.

1. Petrolätherauszug.

- a) Gesunde Wurzel: 6·1252 g Trockensubstanz gaben 0·0587 g Extrakt = 0·95%. Der Extrakt ist hellgelb, durchscheinend, wachsartig.
- b) Kranke Wurzel: 6·0890 g Trockensubstanz ergab 0·0510 g Extrakt = 0·83%.

2. Ätherauszug.

- a) Gesunde Wurzel: 6·1252 g lieferten 0·0460 g Extrakt = 0·750/0. Nikotinbestimmung nach Kißling:¹ 9·9188 g Trockensubstanz lieferten eine Menge Nikotin, welche 1·3 cm³ Schwefelsäure vom Titre 0·011685 g H₂SO₄ = 0·01931 g C₁₀H₁₄N₂ zur Neutralisation verbrauchten. Daraus Nikotin = 0·250/0. Das neutralisierte Destillat wurde eingedampft, alkalisch gemacht und mit Äther ausgeschüttelt, der letztere mit Na₂SO₄ getrocknet und im Vakuum abgedunstet. Der Rückstand gab die Schindelmeyer'sche Reaktion² (Rosafärbung mit Formalin und konzentrierter HNO₃) sehr deutlich.³
- b) Befallene Wurzel: 6·0890 Trockensubstanz ergab 0·0260 g Extrakt = 0·420/0.

Nikotinbestimmung nach Kißling: 11·5940 g Trockensubstanz verbrauchten 1·05 cm³ H₂SO₄ vom oben angegebenen Titre. Daher Nikotin = 0·170/0. Qualitativer Nachweis wie oben.

Außer Nikotin ist in beiden Fällen im Ätherauszug noch ein scharf riechender Stoff sowie Harz vorhanden.

3. Alkoholauszug.

- a) Gesunde Wurzel: 6·1252 g Trockensubstanz, vorher mit Petroläther und Äther ausgezogen, gaben an 95prozentigen Alkohol 0·7110 g = 11·610/0 ab; von diesem waren 0·0960 g = 1·560/0 in Wasser unlösliche Stoffe; dieselben sind phlobaphenartiger Natur. Gerbstoffe konnten weder in der gesunden noch in der befallenen Wurzel konstatiert werden.
- b) Befallene Wurzel: 6·0890 g Trockensubstanz gaben nach der Extraktion mit Petroläther und Äther an 95prozentigem Alkohol 0·3580 g = 5·880/0 ab, davon 0·0740 g = 1·210/0 in kaltem Wasser unlösliche Stoffe.

In beiden Fällen enthält der alkoholische Auszug viel organischsaure Salze, geringe Mengen Zucker und amorphe Kohlehydrate. Gerbstoffe sind nicht nachweisbar.

4. Wasserauszug.

- a) Gesunde Wurzel: 6·1252 g Trockensubstanz, mit Petroläther usw. ausgezogen, lieferte noch 0·5519 g Extrakt = 9·010/0.

¹ Zeitschr. für analyt. Chemie, 21, p. 64 (1882).

² Pharmaz. Zentralhalle, 40, p. 703.

³ Nach Chuard und Mellé (Compt. rend. de l'Acad., CLV, p. 293, schwankt der Nikotingehalt der Wurzeln zwischen 0·450/0 (im Juli) und 0·690/0 (im August).

9·6807 g Trockensubstanz wurden direkt mit siedendem Wasser ausgezogen; die Flüssigkeit wurde auf 1 l gebracht, 200 cm³ davon ergaben 0·3648 g Extrakt, der 0·0941 g Asche enthielt. Somit beträgt die Menge sämtlicher in Wasser löslichen Stoffe 18·84⁰/₀ und die Extraktasche 4·86⁰/₀.

Zur quantitativen Bestimmung von freier Säure und Zucker wurden 18·8992 g Trockensubstanz mit heißem Wasser digeriert, die Flüssigkeit auf 500 cm³ gebracht und davon 100 cm³ nach der Klärung mit Bleiessig zur Zuckerbestimmung nach Allihn verwendet. Gewogen 0·0275 g Cu = 0·39⁰/₀ Dextrose. 100 cm³ derselben Lösung verbrauchten, mit Phenolphthalein titriert 0·35 cm³ KOH (1 cm³ = 0·02777 g KOH).

Der wässrige Auszug enthält natürlich eine große Zahl von Stoffen; da gerade diese für die Ernährung des Parasiten von Wichtigkeit sind, haben wir, so weit es möglich war, Einblick in dieses Stoffgemisch zu gewinnen gesucht. Ein Hauptbestandteil ist Stärke; dieselbe findet sich in Form kleiner Körner in der Wurzel vor, welche häufig zu zwei- bis fünfzähligen Gebilden vereinigt sind (siehe Abbildung).

Quantitative Bestimmung der Stärke nach Baumert und Bode: 5·5089 g Trockensubstanz aufgeschlossen; Flüssigkeit auf 250 cm³ gebracht; davon 100 cm³ weiterbehandelt; diese ergaben 0·1950 g Stärke. Daher Stärke 8·84⁰/₀.

Außerdem findet sich noch ein zweites, gummiartiges Kohlehydrat vor, welches durch Alkohol in braungelben Flocken gefällt wird und keine Jodreaktion gibt. Es ist in Wasser sehr leicht löslich, die Lösung wird durch Bleiessig, Ätzbaryt sowie durch FeCl₃ + NH₃ gefällt. Fehling'sche Lösung wird weder gefällt noch reduziert, wohl aber wirkt die mit Säure hydrolisierte Lösung stark reduzierend.

Nach Fällung der Kohlehydrate mit Alkohol und Beseitigung des letzteren erhält man in der wässrigen Flüssigkeit eine auffallend starke Fällung mit Hg(NO₃)₂. Es scheinen somit Aminosäuren vorhanden zu sein, doch gelang es uns bisher nicht, individualisierte Produkte zu gewinnen.

Die Abscheidung und Trennung der mehrbasischen Pflanzensäuren haben wir nach dem Verfahren von Albahary¹ durchgeführt und die einzelnen Niederschläge qualitativ

¹ Chem. Zentralbl., 1907, II, p. 427.

geprüft; die Reaktion von Denigès¹ wurde in sehr kräftiger Weise, jene von Stahre² ganz deutlich erhalten, so daß die Anwesenheit von Apfelsäure und Zitronensäure höchst wahrscheinlich ist.

Der Stickstoffgehalt der Wurzel ist gering.

2·0638 g Trockensubstanz verbrauchten nach Kjeldahl 9·35 cm³ H₂SO₄ (1 cm³ = 0·003338 g N), daher N = 1·510/10.

b) Befallene Wurzel: Qualitativ wurde kein merkbarer Unterschied gegenüber der gesunden Wurzel beobachtet, wohl aber ergaben sich bemerkenswerte quantitative Verschiedenheiten.

6·0890 g Trockensubstanz, vorher mit Petroläther, Äther und Alkohol extrahiert, gaben an heißes Wasser noch 0·3333 g = 5·470/10 ab.

7·4531 g Trockensubstanz wurden direkt mit Wasser ausgezogen, auf 500 cm³ gebracht; 100 cm³ dieser Lösung gaben 0·1500 Extrakt und 0·050 g Asche; daher Extrakt 10·060/10, Extraktasche 3·350/10.

Zur Bestimmung des Zuckers und der freien Säure wurden 18·9672 g Trockensubstanz mit heißem Wasser digeriert, die Flüssigkeit auf 500 cm³ gebracht: 100 cm³ dieser Lösung reduzierten 0·0237 g Kupfer, entsprechend 0·350/10 Dextrose. Zur Neutralisation verbrauchten 100 cm³ derselben Lösung 0·65 cm³ KOH (1 cm³ = 0·02777 g KOH); die freie Säure entspricht daher 0·470/10 KOH.

Stärkebestimmung nach Baumert und Bode: 5·5231 g Trockensubstanz wurden aufgeschlossen und auf 250 cm³ gebracht; davon 100 cm³ weiterverarbeitet, ergaben 0·100 g Stärke = 4·520/10.

2·0238 g Trockensubstanz, nach Kjeldahl behandelt, verbrauchten 7·2 cm³ H₂SO₄ (1 cm³ = 0·003338 g N) entsprechend einem Stickstoffgehalt von 1·190/10.

5. Gerüstsubstanzen.

a) Gesunde Wurzel: Die Menge der in indifferenten Lösungsmitteln unlöslichen Substanzen beträgt 77·680/10. Aus 5·4291 g Trockensubstanz wurden nach der Wender-Methode 2·2666 g Rohfaser erhalten, entsprechend 41·750/10.

b) Befallene Wurzel: Die Menge der in indifferenten Lösungsmitteln unlöslichen Stoffe beträgt 87·400/10; 4·8001 g Trockensubstanz lieferten 2·3435 g Rohfaser, entsprechend 48·820/10. In beiden Fällen besteht die Rohfaser hauptsächlich aus Lignin.

¹ Jahresbericht der Pharmazie, 1900, p. 237.

² Zeitschr. für analyt. Chemie, 41, p. 77.

6. Mineralstoffe.

- a) Gesunde Wurzel: 2·7067 g Trockensubstanz ergaben 0·2293 g Rohasche = 8·48%.
- b) Kranke Wurzel: 2·8912 g Trockensubstanz lieferten 0·1793 g Asche = 6·20%.

Die gefundenen Resultate sind zusammen mit den oben mitgeteilten Analysenzahlen der *Orobanche Muteli* (vom gleichen Feld) zum Zwecke des Vergleiches zusammengestellt.

In Prozenten der Trockensubstanz	<i>Orobanche Muteli</i>	Gesunde Tabakswurzel	Befallene Tabakswurzel
1. Petrolätherauszug	0·71	0·95	0·83
2. Ätherauszug	0·43	0·75	0·42
3. Nikotin	} nicht vorhanden }	0·25	0·17
4. Alkoholauszug		24·68	11·61
5. Bloß in Alkohol lösliche Stoffe	2·76	1·56	1·21
6. Bloß in Wasser lösliche Stoffe	19·62	9·01	5·47
7. Sämtliche in Wasser lösliche Stoffe	36·77	18·88	10·06
8. Zucker (Dextrose)	4·93	0·38	0·35
9. Freie Säure (als KOH) ..	1·35	0·25	0·47
10. Stärke	16·15	8·84	4·52
11. In indifferenten Lösungsmitteln unlösliche Stoffe..	54·56	77·68	87·40
12. Rohfaser	18·20	41·75	48·82
13. Gesamtasche	9·11	8·48	6·20
14. Extraktasche	5·21	4·86	3·35
15. Gesamtstickstoff	1·34	1·51	1·19

Aus diesen Zahlen ergibt sich, daß die kranke Wurzel besonders an solchen Stoffen verarmt ist, welche in Wasser löslich sind, und zwar besonders an Stärke (Rubrik 10) und organischsauren Kalisalzen, welche außer in Wasser auch größtenteils in Alkohol löslich sind

(Rubrik 4 und 7). Die übrigen in indifferenten Lösungsmitteln löslichen Stoffe sind kaum merkbar vermindert, wenigstens liegen die Unterschiede innerhalb der analytischen Fehlergrenzen. (Rubrik 1, 2, 5, 8). Dem geringeren Extraktgehalt der befallenen Wurzel entsprechend erscheint die Menge der in indifferenten Lösungsmitteln unlöslichen Stoffe sowie auch die Rohfaser vermehrt. Die Verarmung an Stickstoff ist unbedeutend. Nikotin als solches geht nicht in den Parasiten über. Auffallend ist auch der vergleichsweise hohe Gehalt des letzteren an in Wasser und in Alkohol löslichen Stoffen (Rubrik 4, 6, 7), besonders an Dextrose und Stärke (Rubrik 8 und 10).

Hier mögen noch einige Angaben über die absoluten Stoffmengen, welche der Parasit seinem Wirt entzieht, Platz finden. Eine gut entwickelte Pflanze von *Orobanche Muteli* enthält (Mittel von 30 Exemplaren) 12·5 g Trockensubstanz, darin etwa 0·3 g K_2O . Gesunde Tabakwurzeln hatten 32·3 g Trockensubstanz mit einem Gehalt von zirka 0·19 g K_2O (Mittel von 12 Exemplaren), befallene Tabakwurzeln wogen (Mittel von 12 Exemplaren) 19 g und enthielten eine Kalimenge von etwa 0·03 g. Zieht man bloß die Wurzeln in Betracht, so ist in der Tat der Stoffverlust, den der Parasit bewirkt, ein ganz kolossaler; dabei ist jene Menge organischer Stoffe, die der Parasit veratmet hat, nicht in Rechnung gesetzt. Für eine richtige Stoffbilanz können aber nicht die Wurzeln allein, sondern es müssen die ganzen Pflanzen in Betracht gezogen werden, was später, sobald das nötige Material beschafft sein wird, geschehen soll.

Nicht immer sind die Unterschiede zwischen gesunden und befallenen Wurzeln so auffallende, wie in dem oben erwähnten Falle, in welchem schon das Äußere der Wurzeln auffällig verschieden erschien, da die kranken Wurzeln kleiner und schwächer, mehr runzelig und von mehr graugelber Farbe waren. Bei einer zweiten Versuchsreihe, bei welcher Material von Scardona (Dalmatien) verwendet wurde, zeigte sich kein solcher Unterschied: die Wurzeln schienen in beiden Fällen kräftig entwickelt und waren sehr stark verzweigt. Zugleich ergab die Analyse, daß je nach Alter, Boden-

beschaffenheit u. dgl. die quantitative Zusammensetzung der Wurzel großen Schwankungen unterworfen ist.

a) Gesunde Wurzel:

9·275 g Trockensubstanz wurden mit Wasser erschöpft und der Extrakt auf 500 cm³ gebracht; 50 cm³ davon eingedampft ergaben 0·0571 g Extrakt = 6·15% und 0·0242 g Extraktasche = 2·60% Extraktasche; 200 cm³ derselben Lösung reduzierten nach Klärung mit Bleiessig etc. 0·020 g Cu, entsprechend 0·29% Traubenzucker; 200 cm³ des Extraktes, eingedampft und nach Kjeldahl behandelt, verbrauchten 0·66 cm³ H₂SO₄ (1 cm³ = 0·003338 g N); somit löslicher Stickstoff = 0·059%.

2·7825 g Substanz wurden zur Stärkebestimmung nach Baumert und Bode aufgeschlossen, die Flüssigkeit auf 250 cm³ gebracht und 100 cm³ zur Analyse verwendet; gewogen 0·0268 g Stärke = 2·40%.

2·7825 g Substanz gaben 2·1125 g Rohfaser nach der Wendermethode, somit 75·92%.

0·9275 g Trockensubstanz lieferten 0·049 g Asche = 5·28%.

0·9275 g Substanz, nach Kjeldahl behandelt, verbrauchten 0·80 cm³ H₂SO₄ (1 cm³ = 0·003338 g N). Somit Gesamtstickstoff = 0·28%.

b) Befallene Wurzel:

9·250 g wurden extrahiert und der Extrakt auf 500 cm³ gebracht; 50 cm³ davon eingedampft gaben 0·048 g Extrakt = 5·18% und 0·0206 g Extraktasche = 2·23%; 200 cm³ desselben Extraktes reduzierten nach der Klärung mit Bleiessig 0·022 g Cu, entsprechend 0·32% Dextrose; 200 cm³ des Extraktes, eingedampft und nach Kjeldahl behandelt, verbrauchten 0·54 cm³ obiger Schwefelsäure; also löslicher Stickstoff = 0·048%.

2·775 g Trockensubstanz, zur Stärkebestimmung aufgeschlossen, Flüssigkeit auf 250 cm³ gebracht, davon 100 cm³ verarbeitet; gewogen 0·0222 g Stärke = 2·00%.

2·775 g Trockensubstanz gaben 2·1334 g Rohfaser = 76·88%.

0·925 g Substanz gaben 0·0550 g Asche = 5·94%.

0·925 g Substanz, nach Kjeldahl behandelt, verbrauchten 0·48 cm³ obiger H₂SO₄. Gesamtstickstoff = 0·17%.

Die erhaltenen Werte sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Auffallend ist hier der ungemein geringe Gehalt an löslichen Stoffen. Obwohl die Zahlen in den beiden Reihen nur ganz kleine Differenzen zeigen, die größtenteils schon innerhalb der Grenzen der analytischen Fehler liegen, lassen sich doch andeutungsweise ähnliche Veränderungen erkennen, wie sie im früheren Falle konstatiert worden sind. Die

In Prozenten der Trocken- substanz	Gesunde Wurzel	Befallene Wurzel
Extrakt	6·15	5·18
Stärke	2·40	2·00
Zucker	0·29	0·32
Extraktasche	2·60	2·23
Löslicher Stickstoff	0·059	0·048
Gesamtstickstoff	0·28	0·17
In Wasser unlösliche Stoffe.....	93·85	94·82
Rohfaser	75·92	76·88
Asche.....	5·28	5·94

befallene Wurzel ist ärmer an Extrakt, Stärke und Stickstoff sowie an Extraktasche, obwohl die Gesamtasche größer ist. Dies hängt mit der Verarmung an Kali zusammen.

III.

Bezüglich der *Orobanche ramosa*, welche der *Orobanche Muteli* systematisch sehr nahesteht und auf den galizischen Tabaksfeldern auftritt, haben wir nur solche Untersuchungen angestellt, welche zur Bestätigung der oben gefundenen Resultate dienen konnten.

Die Asche der *Orobanche ramosa* zeigte sich im ganzen derjenigen der *Orobanche Muteli* ähnlich zusammengesetzt. Das Material stammte aus Borszczów in Galizien.

Prozente der Asche	Rohasche 8·43 0/0	Reinasche 7·73 0/0
Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	8·24	8·99
CaO	6·91	7·54
MgO	2·79	3·04
K ₂ O	31·73	34·62
Na ₂ O	0·20	0·22
Cl	1·25	1·36
SO ₃	1·79	1·95
P ₂ O ₅	8·94	9·75
CO ₂	5·49	—
SiO ₂	30·60	33·39
C	2·87	—
	100·81	100·86
Ab den dem Cl entsprechenden O ..	0·28	0·31
	100·53	100·55

Die Untersuchung der von demselben Felde stammenden Tabakswurzeln ergab, daß die von Parasiten befallenen Wurzeln viel geringer im Gewicht, weniger gut entwickelt und von mehr graugelber Farbe waren. Die chemische Analyse ergab folgendes:

a) Gesunde Wurzel:

9·720 g Trockensubstanz, mit heißem Wasser erschöpft, Extrakt auf 500 cm³ gebracht, davon 100 cm³ eingedampft; Rückstand 0·2995 g und 0·103 g Asche; daher Extrakt 15·40 0/0 und Extraktasche 5·29 0/0.

3·1545 g Trockensubstanz ergaben 0·2385 g Gesamtasche, darin 0·060 g K₂O. Somit Asche = 7·56 0/0, Kali 1·90 0/0.

3·010 g Trockensubstanz wurden nach Baumert und Bode aufgeschlossen, von der 250 cm³ betragenden Lösung wurden 100 cm³ weiterverarbeitet und ergaben 0·0735 g Stärke = 6·10 0/0.

b) Befallene Wurzel:

9·720 g Trockensubstanz wie oben behandelt ergaben 0·254 g Extrakt und 0·1178 g Extraktasche, daher Extrakt = 13·06 0/0, Extraktasche 6·05 0/0.

3·155 g Trockensubstanz lieferten 0·278 g Gesamtasche = 8·81⁰/₀,
 darin 0·0282 g K₂O = 0·89⁰/₀.

3·012 g Trockensubstanz, nach Baumert und Bode wie oben behandelt, ergab 0·055 g Stärke = 4·56⁰/₀.¹ Die Resultate sind in der folgenden kleinen Tabelle zusammengestellt:

In Prozenten der Trockensubstanz	Gesunde Wurzel	Befallene Wurzel
Extrakt	15·40	13·06
Stärke	6·10	4·56
Extraktasche	5·29	6·05
Kali (K ₂ O)	1·90	0·89
Gesamtasche	7·56	8·81

Es zeigt sich auch hier wieder eine Verminderung des Extraktes, der Stärke und des Kalis, und zwar ist die Verminderung des letztgenannten Stoffes relativ am stärksten. Daß trotzdem die Extraktasche erhöht ist, rührt von einer Anreicherung der Wurzel an löslichen Kalkverbindungen her.

Durch die vorangehenden Untersuchungen erscheint somit folgendes sichergestellt:

1. Daß der Parasit im Verhältnis zu der Wurzel des Wirtes reich ist an löslichen, insbesondere osmotisch wirksamen Stoffen (Kalisalzen, Traubenzucker, Mannit), wodurch wahrscheinlich die Ansaugung der Säfte aus den Tabakswurzeln ermöglicht wird;

2. daß die verdickte Basis des Tabakwürgers eine Art Speichergewebe darstellt, in welchem der angesaugte Zucker in Form von Stärke deponiert wird;

3. daß in den Parasiten Nikotin als solches nicht übergeht;

¹ Die mikroskopische Untersuchung zeigte bezüglich des Stärkegehaltes der befallenen und gesunden Wurzel keinen bemerkbaren Unterschied weder bezüglich der Menge, noch des Aussehens der (mit Jodlösung gefärbten) Stärkekörner.

4. daß die von dem Parasiten befallene Tabakwurzel bedeutend an Gesamtgewicht verlieren kann;

5. daß ihr Gehalt an in Wasser löslichen Stoffen mehr oder weniger vermindert wird und daß sich diese Verminderung besonders auf Kalisalze, meist auch auf Stärke, weniger auf stickstoffhaltige Stoffe, gar nicht auf Zucker erstreckt;

6. daß der Gehalt an löslichen Stoffen auch in der gesunden Wurzel je nach Jahreszeit, Klima und Örtlichkeit großen Schwankungen unterworfen ist.

Da die Wurzel für den Parasiten gewissermaßen ein Durchgangsorgan bedeutet, durch welches ihm von unten (aus dem Boden) und von oben (aus Stamm und Blättern) Nährstoffe zuströmen, so ist es klar, daß die Veränderung der chemischen Beschaffenheit der Wurzel nicht einfach als eine durch den Parasiten bewirkte Verminderung eines gegebenen Stoffvorrates, sondern als die Resultierende der Stoffbewegungen zu betrachten ist, welche einerseits von der Wurzel aus in den Parasiten, andererseits aus dem Boden und den oberirdischen Pflanzenteilen in die Wurzel hinein stattfinden; und wenn auch die Bilanz des Stoffwechsels mit einem Defizit für die Wirtspflanze im ganzen abschließen muß, so braucht doch die Wurzel als Zuleitungsorgan nicht in besonders hohem Grade dadurch affiziert zu werden, wie es auch tatsächlich in zweien der oben beschriebenen Fälle beobachtet wurde.

Ein abgerundetes Bild der Stoffentnahme des Parasiten wird sich erst ergeben, wenn auch die oberirdischen Teile der Wirtspflanze (im gesunden und erkrankten Zustand) genauer untersucht sein werden. Wir hoffen im kommenden Sommer das dazu nötige Material beschaffen zu können.
