

in der Regel sehr viele reaktive Stellen aufweisen, können die Umsetzungen in Bezug auf die einzelnen Moleküle vollständig oder auch unvollständig sein, sie müssen nur bei allen Molekülen an den gleichen Stellen verlaufen. Sind die Umsetzungen in Bezug auf die Gesamtzahl der Moleküle eines Polymers unvollständig, so hat man noch die Möglichkeit, die einheitlich umgesetzten Anteile zu isolieren.

In der Praxis wird man vor allem vollständige Umsetzungen anstreben, ohne daß das Polymer dabei abgebaut wird (polymeranalogue Umsetzungen). Hierfür ist man auf gelöste oder zumindest mit Lösungsmittel gequollene Polymere angewiesen, denn nur so können die Reagentien an alle reaktiven Stellen herantreten. Das klassische Beispiel ist die Verseifung des Polyvinylacetats zu Polyvinylalkohol^[48]. So wie dort finden die bisher praktizierten Umsetzungen meist an funktionellen Gruppen statt. Da sie in der Regel eng benachbart sind, beeinflussen sie sich gegenseitig. Selbst ihre räumliche Lage kann dabei eine Rolle spielen^[49]. Besonders wichtig sind die räumlichen Lagen benachbarter funktioneller Gruppen, wenn die Umsetzungen nicht jeweils nur eine Gruppe betreffen (monofunktionelle Umsetzungen), sondern 2 (bifunktionelle Umsetzungen). Den Einfluß der Kettenkonformation eines Polymers zeigt die unterschiedliche Reaktivität von Proteinen vor und nach der Denaturierung^[50]. Spezifische Umsetzungen

[48] W. O. Herrmann u. W. Haehnel, Ber. dtsch. chem. Ges. 60, 1658 (1927); H. Staudinger, K. Frey u. W. Starck, ibid. 60, 1782 (1927).

[49] S. beispielsweise G. Smets, Angew. Chem. 74, 337 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 306 (1962); H. Morawetz u. J. Oreskes, J. Amer. chem. Soc. 80, 2591 (1958).

[50] C. B. Anfinsen, J. Polymer Sci. 49, 31 (1961); G. H. Gundlach, W. H. Stein u. S. Moore, J. biol. Chemistry 234, 1754 (1959).

lassen sich mit Enzymen durchführen. Im Einzelfall hängen einheitliche Reaktionen sehr von der Temperatur, den Lösungsmitteln, den Konzentrationen der Reaktionspartner und den Konzentrationsverhältnissen ab.

b) Umwandlungen an replizierenden Polymeren

Besondere Aspekte ergeben sich bei replizierenden Polymeren. Gelingt es nämlich, bei ihnen eine Umsetzung so auszuführen, daß die Replikationsfähigkeit erhalten bleibt, so braucht man im Prinzip nur ein einziges Polymermolekül zu verändern. Durch Replikation entstehen dann die gleichen Moleküle – selbstverständlich vorausgesetzt, daß das richtige Substrat vorhanden ist. Bis jetzt kennt man als replizierende Polymere nur Nucleinsäuren oder Polynucleotide. Eingehend untersucht werden mutationsbedingende Umsetzungen am genetischen Material von Bakterien, an Bakteriophagen und Viren. Allerdings treten bei chemischen Veränderungen an jenen Nucleinsäuren meistens Letalläsionen ein. Gelegentlich kommt es aber an den Basen der Nucleotide zu Veränderungen (Prämutationen), welche die Replikation nicht behindern. Die veränderten Basen werden dabei wie eine natürliche, aber andere Base „gelesen“. Das führt in den entstehenden Polymeren zum Einbau dieser fälschlich „gelesenen“ Base sowie der hierzu komplementären. Umsetzungen dieser Art werden durch Röntgen- und UV-Strahlen sowie durch chemische Agentien (Mutagene), z.B. salpetrige Säure, Senfgas, Stickstoff-Lost, Diazomethan, Äthylenoxid, Formaldehyd und Hydroxylamin hervorgerufen.

Eingegangen am 27. Juni 1966 [A 538]

Das hormonale System der Pflanzen

VON PROF. DR. H. LINSER

INSTITUT FÜR PFLANZENERNÄHRUNG DER UNIVERSITÄT GIESSEN

Höhere Pflanzen erzeugen Wirkstoffe, die den Charakter von Gewebshormonen besitzen. Sie werden als Phytohormone bezeichnet. Einige davon sind isoliert und identifiziert worden: Äthylen, Heteroauxine, Gibberellinsäuren. Zellstreckungshemmstoffe wurden nachgewiesen, jedoch bisher nicht isoliert oder identifiziert. Natürliche und synthetische Stoffe mit hormonanalogen Wirkungen, auch solche mit hormonantagonistischer Wirkung, sind bekannt geworden; sie greifen offenbar in das hormonale System der Pflanzen ein, das Wachstum, Differenzierung und Entwicklung reguliert, und dürfen als Modellsubstanzen für bisher noch unbekannte Phytohormone gelten. Einige physiologische Erscheinungen lassen weitere Phytohormone vermuten.

I. Einführung

Seit 1904 werden Stoffe als Hormone bezeichnet^[1], die als Inkrete von einem Organ eines Organismus erzeugt und vom Blut zu einem anderen Organ transportiert werden, wo sie in kleinsten Mengen Wirkungen aus-

[1] W. M. Bayliss u. E. Starling, Proc. Roy. Soc. (London) Ser. B 73, 310 (1904).

üben und für den normalen Ablauf des Stoffwechsels und der Entwicklung unentbehrlich sind. Dieser zunächst für etwa 25 Jahre auf den tierischen Organismus beschränkte Begriff konnte auch für Pflanzen angewendet werden, nachdem 1929 in höheren Pflanzen Stoffe ähnlichen Charakters nachgewiesen worden waren^[2], die durch die pflanzlichen Gewebssäfte zum Wirkungs-

[2] F. W. Went, Recueil Trav. bot. néerl. 25, 1 (1929).

ort transportiert werden. Wenngleich tierische Hormone häufig von Drüsen produziert werden (glanduläre Hormone), gibt es doch auch von Geweben gebildete (aglanduläre) Hormone. Da den höheren Pflanzen (von einigen speziellen Fällen abgesehen) Drüsenorgane fehlen, müssen die Pflanzenhormone (Phytohormone) als aglanduläre Hormone betrachtet werden.

Auch hinsichtlich der Wirkung der Hormone bestehen bemerkenswerte Analogien. Tierische Hormone regulieren^[3] die Intensität des Stoffwechsels wie die Höhe des Eiweiß-, Fett-, Kohlenhydrat- und Grundumsatzes (Thyroxin), die Produktion anderer Hormone oder Inkrete (Thyreotropin), die Produktion von Pigmenten (pigmentbildende Hormone), die Sekretion bestimmter Drüsen, z. B. die Lactation (Prolactin), den Wasserhaushalt und die Salzausscheidung (Adiuretin), die Verlagerung von Stoffen in bestimmte Organe oder die Speicherung in diesen (Glykogenspeicherung in der Leber durch Insulin), Kontraktionen bestimmter Gewebe (Verengung der Blutgefäße, Beeinflussung der Herztätigkeit im Sinne einer Tachykardie durch Adrenalin), die Entwicklung des Genitalapparates und der sekundären Geschlechtsmerkmale (Östradiol, Testosteron), das Wachstum und die Wachstumsgeschwindigkeit (Somatotropin, dessen Fehlen zu Zwergwuchs und Entwicklungsstillstand führt). Mutatis mutandis regeln auch Phytohormone die Stoffwechselintensität, die Produktion anderer Phytohormone, die Produktion und den Abbau von Pigmenten, die Verlagerung bestimmter Stoffe in bestimmte Organe oder die Speicherung in diesen, die Streckung der Zellwand, die Entwicklung von Blüten sowie Wachstum und Wachstumsgeschwindigkeit (wobei das Fehlen einzelner Hormone zu Zwergwuchs und Entwicklungshemmung führt). Über hormonale Regelungen des Wasserhaushalts, der Salzausscheidung und der Sekretbildung bei Pflanzen liegen bisher keine Kenntnisse vor. Lediglich die Wasseraufnahme einzelner Zellen wird durch Zellstreckungshormone beeinflusst.

II. Nachweisverfahren

Die Entdeckung und die Prüfung von Phytohormonen (oder von analog wirkenden synthetischen Stoffen) verlangt Nachweismethoden, die es gestatten, die hormonale Wirkung an möglichst zahlreichen (aus Gründen der statistischen Sicherung der Ergebnisse) und zu jeder Jahreszeit (möglichst unter standardisierten Bedingungen) verfügbaren pflanzlichen Objekten in möglichst kurzer Versuchsdauer hervorzurufen und zu messen. Der reaktionsfähige Entwicklungszustand der Testpflanzen ist jeweils nur eine bestimmte Zeitspanne hindurch gegeben und muß meist mühsam ermittelt werden. Die Testobjekte müssen außerdem von der Anlieferung pflanzeneigenen Hormons soweit wie möglich abgeschnitten sein.

Diese Voraussetzungen sind vor allem bei den schon sehr bald nach der Einwirkung des Hormons sichtbar

werdenden Wachstumsreaktionen gegeben. Eine solche Reaktion ist die epinastische Abwärtsbewegung von Blättern unter dem Einfluß gasförmiger, das Streckungswachstum von Zellen fördernder Stoffe, welches dadurch zustandekommt, daß die Oberseite der Blattstiele zu verstärktem Wachstum angeregt wird (die Oberseite des Blattstieles ist reaktionsfähiger als die Unterseite: auch bei allseitig gleicher Konzentration eines Wirkstoffes, z.B. von Tabakrauch^[4] oder Äthylen^[5], tritt eine Krümmung ein). Die einseitige Applikation eines Stoffes, der das Zellstreckungswachstum fördert, auf ein gleichmäßig reaktionsfähiges Organ, z.B. die Getreidekeimkeule, kann ebenfalls Krümmungen hervorrufen, die meßbar sind und eine quantitative Wirkungsbeurteilung erlauben. Hierauf basieren der Auxintest von Went^[6] und zahlreiche analoge Testmethoden^[7]. Günstiger ist allerdings eine Längenmessung nach allseitiger Einwirkung der Testlösung^[9], weil der Transport des einseitig applizierten Wirkstoffs von der behandelten zur unbehandelten Seite Fehler verursachen kann^[8].

Ähnlich schnell treten meßbare Effekte bei der Samenkeimung verschiedener Pflanzen auf, bei der sich eine Keimungshemmung^[10] oder eine Hemmung des Wurzelwachstums^[11] der Keimlinge als Testkriterium anbietet. Da aber auch unspezifisch oder toxisch wirkende Substanzen Hemmungen hervorrufen können, ist ein Hemmungstest zum Nachweis von Phytohormonen nicht so überzeugend wie ein Förderungstest.

Langsamer verlaufende und für höhere Hormonkonzentrationen geeignete Nachweisverfahren basieren auf der Beeinflussung oder Auslösung der Callusbildung, der Wurzelbildung, der Sproßbildung an Stecklingen oder Rhizomscheiben^[12], an Explantaten oder an callösem Gewebe von pflanzlichen Gewebekulturen^[13] sowie auf dem Auftreten morphologischer Änderungen (oder Mißbildungen) vor allem bei dicotylen Pflanzen^[14]. Auch eine Verzögerung des Chlorophyllabbaus in Blättern kann zum Hormon-Nachweis dienen^[15]. Manche hormonale Wirkungen beeinflussen den Gesamthabitus der Pflanzen (Rosettenform oder gestreckte Form), d.h. die Internodienlänge^[16-19].

[4] H. Molisch, S.-B. Akad. Wiss. Wien, math.-naturwiss. Kl., Abt. I, 120, Juli 1911.

[5] E. M. Harvey, Bot. Gaz. 56, 439 (1913).

[6] F. W. Went, Recueil Trav. bot. néerl. 25, 1 (1929).

[7] H. Linser u. O. Kiermayer: Methoden zur Bestimmung pflanzlicher Wuchsstoffe. Springer, Wien 1957.

[8] H. Linser, Planta 28, 227 (1938); 29, 392 (1939).

[9] O. Kiermayer, Planta 47, 527 (1956).

[10] M. Evenari, Bot. Rev. 15, 153 (1949).

[11] F. Moewus, Biol. Zbl. 68, 58 (1949).

[12] H. Linser, Österr. bot. Z. 95, 95 (1948).

[13] F. Skoog, siehe [130].

[14] H. Linser, W. Frohner u. R. Kirschner, Pyton (Argentinien) 3, 53 (1953).

[15] K. Mothes, Naturwissenschaften 47, 337 (1960).

[16] E. Kurosawa, Trans. nat. Hist. Soc. Formosa 16, 213 (1926).

[17] T. Yabuta u. Y. Sumiki, J. agric. chem. Soc. Japan 14, 1526 (1938).

[18] N. E. Tolbert, J. biol. Chemistry 235, 475 (1960).

[19] H. Linser, H. Mayr u. G. Bodo, Bodenkultur 12, 279 (1961).

[3] R. Abderhalden: Vitamine, Hormone, Fermente. 4. Aufl., Schwabe, Basel 1953.

Daß von pflanzlichen Organismen produzierte Stoffe bei der Übertragung auf andere Pflanzen physiologische Wirkungen ausüben können, wurde an Beispielen bereits 1909 von Küster^[20] gezeigt, doch handelte es sich dabei teils um die Wirkung von Nährstoffen und vitaminartigen Substanzen oder um die Einwirkung von Stoffwechselprodukten des einen Organismus auf das Stoffwechselsystem des anderen.

Nachdem Beobachtungen von Molisch^[4] gezeigt hatten, daß manche Pflanzen auf die Einwirkung von Tabakrauch sehr empfindlich mit epinastischen Wachstumsreaktionen antworten, fand man, daß z.B. Blätter von *Ricinus communis* durch Äthylen (1:10⁷ in Luft) zu epinastischer Reaktion gebracht werden^[5]. Als ferner festgestellt wurde, daß reife Äpfel im gleichen Raum liegende Kartoffeln dazu veranlassen, im Längenwachstum gehemmte, aber im Dickenwachstum geförderte Keime zu bilden^[21], den Zuckergehalt zu erhöhen und die Katalase- und Oxidaseaktivität zu steigern, und als sich herausstellte, daß reife Äpfel (im Meso- und Endocarp) Äthylen produzieren und an die Außenluft abgeben^[22], durfte dem Äthylen Hormoncharakter zugesprochen werden.

Inzwischen war 1929 von Went an der *Avena*-Koleoptile der Nachweis erbracht worden^[6], daß die Koleoptilspitze im Verlauf der phototropen Wachstumsreaktion Stoffe abgibt, die das Streckungswachstum der darunterliegenden Zellen regulieren. Das daraufhin von Kögl aus Harn gewonnene Auxin^[23] konnte später nicht wieder isoliert werden. Die Wirkung eines Zellstreckungshormons (für das die Bezeichnung Auxin beibehalten wurde) wird in den Pflanzen von der Indol-3-essigsäure, dem Heteroauxin, ausgeübt^[24]. Daneben fanden sich zellstreckungshemmende Stoffe^[23], deren Strukturen jedoch noch nicht bekannt sind. Außerdem kennt man zahlreiche synthetische Stoffe mit zellstreckungsfördernder oder -hemmender Aktivität (vgl. ^[7]).

1926 wurde gefunden, daß zellfreie Filtrate des Kulturmediums von *Gibberella fujikuroj* bei Reispflanzen die gleiche Bakanae-Krankheit auslösen wie der Pilz selbst^[16]. 1938 gelang die Isolierung der dabei wirksamen Substanz und die Aufklärung ihrer Konstitution. Seither wird der schon 1935 verwendete Name Gibberelline zur Kennzeichnung dieser Verbindung und ähnlicher Stoffe benutzt.

[20] E. Küster: Vorträge und Aufsätze über Entwicklungsmechanik der Organismen. Verlag Engelmann, Leipzig 1909, Bd. 6, S. 1.

[21] O. H. Elmer, Science (Washington) 75, 103 (1932).

[22] R. Gane, Nature (London) 134, 1008 (1934).

[23] F. Kögl, A. J. Haagen-Smit u. H. Erxleben, Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 214, 241 (1933).

[24] F. Kögl, A. J. Haagen-Smit u. H. Erxleben, Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 228, 90 (1934).

[25] W. Crocker, P. W. Zimmermann u. A. E. Hitchcock, Contrib. Boyce Thompson Inst. 4, 177 (1932).

Äthylen wird vor allem von reifenden Früchten gebildet, aber auch Blätter^[26] (Rhabarber, Calla, Eibisch, Pfingstrose, Spargel) und Blüten (Löwenzahn) geben gasförmige Stoffe ab, die Epinastie hervorrufen^[27, 28].

Die Bildung von Äthylen im Stoffwechsel wird durch Atmungsgifte gehemmt^[28a]. Sie soll mit dem Citronensäurecyclus in Zusammenhang stehen^[28b], doch ist Brenztraubensäure ein besseres Ausgangsmaterial als Fumarsäure^[28c]. Auch aus Linolensäure und aus Methionin kann in Gegenwart von Kupfer und Ascorbat enzymatisch Äthylen gebildet werden^[28d]. Der altersbedingte Abbau von Lipoiden der Mitochondrien soll gleichfalls Äthylen liefern^[28e].

Die Bildung von Äthylen in pflanzlichen Organen wird von Auxinen induziert oder stimuliert, wobei sich die Intensität der Äthylenbildung nach dem Wuchsstoffgehalt des betreffenden Organs richtet. Asymmetrien der Auxinverteilung wie sie bei Tropismen vorliegen, drücken sich auch in der Äthylenproduktion aus^[29].

Crocker und Mitarbeiter^[25] fanden bei 80 von 202 untersuchten Arten eine epinastische Reaktion bei der Einwirkung von Äthylen. Weitere Wirkungen des Äthylens sind: Hemmung (in geringsten Konzentrationen Förderung) des Längenwachstums sich streckender Organe, Anregung der Wurzelbildung, Beschleunigung der Reifungsprozesse von Früchten (Atmung, Chlorophyllabbau, Farbumwandlung usw.), Chlorophyllabbau in Blättern und Abwerfen von Blättern und Blüten, Förderung (in höheren Konzentrationen Hemmung) des Austreibens von Knospen, Förderung der Callusbildung, Hemmung der Anthocyanbildung^[28].

Äthylenchlorhydrin, Acetylen, Propylen und CO wirken ähnlich wie Äthylen, doch ist Äthylen etwa 500-mal wirksamer als Acetylen und Propylen und etwa 5000-mal wirksamer als Kohlenmonoxid^[30]. Die entgegengesetzte, reifungs- und altersverzögernde Wirkung hat das Äthylenoxid. Es hemmt die Bildung von Äthylen in der Pflanze und wirkt als Antagonist des Äthylens^[31].

Frisches, reines Äthylen verhält sich der Pflanze gegenüber etwas anders als gealtertes (gelagertes oder nach Absorption an Quecksilber(II)-perchlorat regeneriertes) Äthylen. Die Pflanzen nehmen Äthylen stomatär, anticlar, lenticellulär und durch andere Oberflächen auf, und Versuche mit ¹⁴C-

[26] H. K. Pratt, Plant Physiol. 29, 16 (1954).

[27] F. E. Denny u. P. Miller-Lawrence, Contrib. Boyce Thompson Inst. 7, 97 (1935).

[28] H. Molisch: Der Einfluß einer Pflanze auf die andere, Allelopathie. Fischer, Jena 1937, S. 44.

[28a] M. Meheriuk u. M. Spencer, Nature (London) 204, 43 (1964).

[28b] S. P. Burg u. E. A. Burg, Nature (London) 203, 869 (1964).

[28c] M. S. Gibson, Dissertation, Purdue University, 1963.

[28d] M. Liebermann u. L. W. Mapson, Nature (London) 204, 343 (1964).

[28e] M. Spencer u. A. O. Olson, Nature (London) 205, 699 (1965).

[29] F. B. Abeles u. B. Rubinstein, Plant Physiol. 39, 963 (1964).

[30] W. Crocker, Bot. Gaz. 77, 322 (1924).

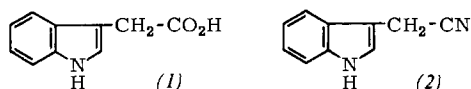
[31] M. Liebermann, S. Asen u. L. W. Mapson, Nature (London) 204, 756 (1964).

Äthylen zeigten, daß gealtertes Äthylen in größeren Mengen aufgenommen wird als frisches [32].

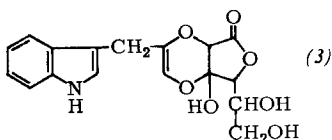
Bezogen auf 1 g Trockensubstanz nehmen ältere Pflanzen Äthylen in stärkerem Maße auf als jüngere, doch absorbieren jüngere Blätter mehr Äthylen als ältere. Im Dunkeln wird mehr Äthylen aufgenommen als im Licht. Etwa $\frac{2}{3}$ der absorbierten Menge (die nach etwa 2 Stunden maximal ist) können durch Erhitzen der Pflanze wieder entfernt werden. Vom restlichen Äthylen konnten 18 Stoffwechselprodukte radiochromatographisch nachgewiesen werden [33]. Drei dieser Produkte treten in der ätherlöslichen Fraktion zusammen mit Carotininen auf [34]. Die Hauptmenge der Folgeprodukte ist alkohollöslich und findet sich in der Zellwand. Wahrscheinlich liegen auch mit Phosphorsäure veresterte Produkte vor [31], doch gibt es keinen Anhaltspunkt dafür, daß Äthylen etwa die oxidative Phosphorylierung entkoppelt [31]. Die reifefördernde Wirkung von Äthylen wird im Bananenhandel ausgenutzt. Unreif gepflückte Bananen, die 5 Tage lang mit 10^{-4} Teilen Äthylen in Luft (20–22 °C) behandelt werden, reifen 20 Tage früher als unbehandelte Früchte. Auch die gelbe Reifefärbung geernteter Tabakblätter kann durch Behandlung mit Äthylen (1:5000) hervorgerufen werden [35].

V. Auxine

Auxine kommen in allen Pflanzen vor, vorwiegend in Pollenkörnern, im sich entwickelnden Keimling, in dessen Endosperm, Koeoptil- und Wurzelspitzen, aber auch in den Sproßvegetationspunkten älterer Pflanzen. Das wichtigste, stets nachweisbare Auxin ist das Heteroauxin [36], die Indol-3-essigsäure (1) [37, 38]. Daneben findet man in vielen Pflanzen Indol-3-acetaldehyd, Indol-3-buttersäure und Indol-3-acetonitril (2) sowie



weitere Indolderivate [39], darunter 2-Hydroxyindol-3-essigsäure und Indol-3-essigsäureäthylester, die ebenfalls zellstreckend wirken. Indol-3-acetonitril ist im Pastentest etwa 10-mal so wirksam wie Indol-3-essigsäure. Indol-3-essigsäure entsteht aus Tryptophan über Ascorbigen (3) [39, 39a].



[32] W. C. Hall, C. S. Miller u. F. A. Herrero in: Proc. 4th International Conference on Plant Growth Regulation. Iowa State University Press 1961, S. 751.

[33] D. R. Buhler, E. Hansen u. S. H. Wang, Nature (London) 179, 48 (1957).

[34] L. Genevois, VIII. Congrès International Botanique, Rapports et Communications. Pierre André, Paris 1954. Section 11/12, S. 403.

[35] Arbeiten der landwirtschaftlichen Versuchsstation Limburgerhof (1939), S. 241 ff.

[36] F. Kögl u. D. G. F. Kostermans, Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 228, 113 (1934).

[37] A. J. Haagen-Smit, W. B. Dandliker, S. H. Wittwer u. A. E. Murneck, Amer. J. Bot. 33, 118 (1946).

[38] L. C. Post, Dissertation, Universität Utrecht, 1959.

[39] C. H. Fawcett, Ann. Rev. Plant Physiol. 12, 345 (1961).

[39a] G. v. Raussendorf-Bargen, Planta 58, 471 (1962).

Zahlreiche Arbeiten haben Hinweise gebracht, daß es auch nicht-indolartige Zellstreckungshormone gibt, doch wurden sie nicht isoliert. In Tabakpflanzen fand man Gemische ungesättigter und gesättigter C₂₀- und C₂₂-Fettalkohole, die zellstreckend wirken [40].

Die physiologischen Wirkungen der Indol-3-essigsäure sind [41–43]:

1. in kleinen Konzentrationen Förderung, in großen Hemmung des Zellstreckungswachstums und der damit verbundenen Wasseraufnahme der Zellen;
2. Förderung der Zellteilung meristematischer Gewebe (Stengel, Hypocotylese);
3. Förderung der Wurzelbildung auch an Geweben, die normalerweise keine Wurzeln bilden, aber Hemmung des Wurzelwachstums;
4. Förderung der Callusbildung und des Calluswachstums;
5. Hemmung des Austreibens und des Wachstums von Achselsprossen sowie der Sproßbildung;
6. Beeinflussung des Abwerfens von Blättern, Blüten und Früchten;
7. Beeinflussung der Blütenbildung;
8. Erzeugung parthenocarper Früchte [43a];
9. Förderung der Atmung und der Eiweißbildung.

Die Konzentrations-Wirkungskurven zeigen ein Maximum [7, 8], d.h. eine fördernde Wirkung bei kleineren und eine hemmende Wirkung bei größeren Konzentra-

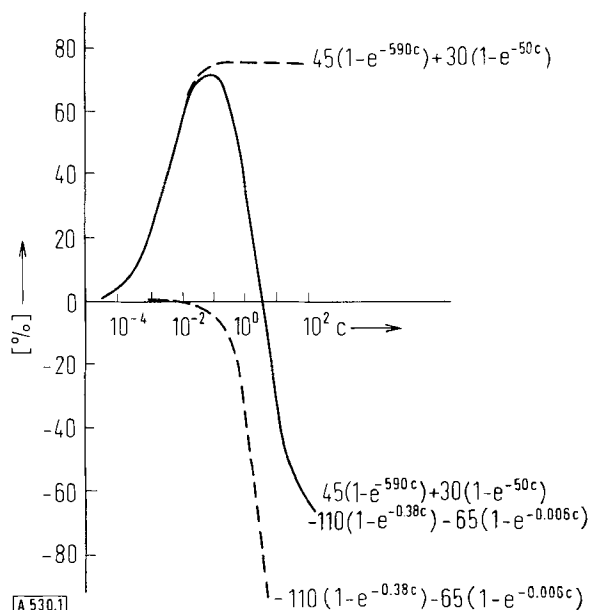


Abb. 1. Konzentrations-Wirkungskurve von Indol-3-essigsäure (ausgezogen) und ihre Zerlegung in eine Förderungs- (oben) und eine Hemmungskomponente (unten, gestrichelt).

Ordinate: Zunahme der Koeoptillänge [% unbehandelter Koeoptile]
Abszisse: Konzentration von Indol-3-essigsäure im Nährmedium [Gew.-%]

[40] A. J. Vlitos u. D. G. Crosby, Nature (London) 184, 462 (1959).

[41] F. F. Went u. K. v. Thimann: Phytohormones. MacMillan, New York 1937.

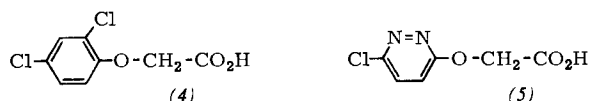
[42] H. Söding: Die Wuchsstofflehre. Verlag Thieme, Stuttgart 1952.

[43] L. J. Audus: Plant Growth Substances. 2. Aufl., Verlag Leonard Hill, London 1953.

[43a] Parthenocarpe Früchte entwickeln sich ohne Befruchtungsvorgang und sind nicht fertil.

tionen (Abb. 1). Das Maximum für das Wurzelwachstum liegt bei 10^{-10} Mol/l, das Knospenwachstum bei 10^{-8} Mol/l, das Stengelwachstum bei 10^{-5} Mol/l und die Blütenförderung bei 10^{-4} Mol/l^[44], und das Maximum für die Veranlassung der Wurzelbildung liegt bei Konzentrationen, die das Streckungswachstum der gebildeten Wurzeln fast völlig hemmen.

Einige synthetische Stoffe haben sich als ähnlich wirksam erwiesen wie die Auxine, z.B. α -Naphthylessigsäure, 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure (4) und andere Phenoxyessigsäure-Derivate, 6-Chlorpyridazin-3-yloxyessigsäure (5) sowie Carboxymethyl-N,N-dimethyl-



dithiocarbamat^[44]. Sie zeigen wie die Indol-3-essigsäure Konzentrations-Wirkungskurven mit einem Optimum. Dagegen zeigen Eosin, Tetrachlorfluorescein, Tetraiodfluorescein, 2,3,5-Triiodbenzoesäure, β -Naphthoxyessigsäure und 2,4,6-Trichlorphenoxyessigsäure abfallende Konzentrationswirkungskurven ohne Maximum^[45].

Um als Auxin wirksam zu sein, muß ein Molekül offenbar bestimmte Abmessungen haben^[46], und es wird angenommen, daß zwischen dem Sauerstoff der OH-Gruppe im Carboxylrest und einem Atom im Phenyl- oder Indolylring oder in einem entsprechenden Rest,

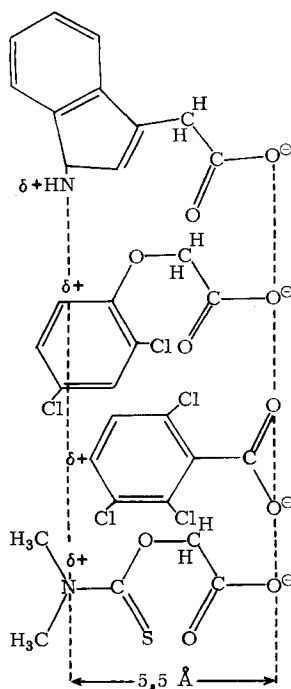


Abb. 2. Entfernung zwischen entgegengesetzt geladenen Atomen in der Indol-3-essigsäure und den wirksamsten Auxinen aus drei anderen Reihen.

[44] K. v. Thiemann in W. W. Nowinski: Fundamental Aspects of Normal and Malignant Growth. Elsevier, Amsterdam 1960, S. 748.

[45] H. Linser, Mh. Chem. 85, 196 (1954).

[46] H. Linser u. R. Kirschner, Naturwissenschaften 47, 254 (1960).

das eine positive Ladung übernehmen kann, ein Abstand von 5,5 Å bestehen muß^[47] (Abb. 2).

Bis-2,4-dichlorphenoxyessigsäure ähnelt in Struktur und Ausmaßen dem Eosin, dem Tetrachlorfluorescein und dem Tetraiodfluorescein und hat Hemmstoffcharakter^[48]. Auch der neuerdings als Wirkstoff aufgefundene 2,7-Dichlor-9-hydroxyfluoren-9-carbonsäuremethylester^[49] besitzt einen ähnlichen Molekulaufbau. Trotz vieler Versuche konnten die Zusammenhänge zwischen Konstitution und Wirkung bisher jedoch nicht zufriedenstellend geklärt werden.

Da das Streckungswachstum eng mit einer Eiweißsynthese verbunden ist, hemmen Stoffe wie Chloramphenicol, die die Proteinsynthese hemmen, auch das Streckungswachstum^[49a].

Alle Pflanzenteile nehmen von außen angebotene Auxine leicht und schnell auf. Die Aufnahme ist häufig besser, wenn die Seitenkette des Moleküls mit niederen Alkoholen, z.B. Butanol, verestert ist. Offenbar können die Auxine dann auch über die lipophile Phase der Zellgrenzschichten resorbiert werden. Die Verteilung innerhalb der Pflanze erfolgt vorwiegend in basaler Richtung, bei 25–30 °C schneller als bei 15 °C^[50]; der Apicaltransport ist gering, und auch nur kleine Wuchsstoffmengen werden transversal geleitet. Darin besteht die Ursache des Auftretens von Verkrümmungen nach einseitiger Wuchsstoffapplikation. Veränderungen in der Größe des Quertransportes führen zu den als tropistische Wachstumsreaktionen bekannten Krümmungen. So konnte der Phototropismus als eine Wirkung des Lichtes nicht auf das Auxin selbst, sondern auf die Verteilung des von der Koleoptilspitze nach abwärts geleiteten Auxins erklärt werden, wobei der Auxingehalt der belichteten Seite kleiner bleibt als jener der unbelichteten Seite^[51].

Im Stoffwechsel wird Indol-3-essigsäure durch eine Indol-3-essigsäure-Oxidase decarboxyliert, wobei es seine Wirksamkeit verliert. Chlorogensäure hemmt die Auxin-Oxidase^[52]. Von außen aufgenommene Indol-3-essigsäure wurde zum Teil als N-(Indolylacetyl)-aspartat oder als 1-(Indolylacetyl)- β -D-glucose wiedergefunden. Analoge Derivate treten nach Aufnahme von α -Naphthylessigsäure auf^[51a]. Auch eine Bindung an Eiweiß ist beobachtet worden^[52]. Indolylacetylglucose bildet sich aus Indol-3-essigsäure und Uridindiphosphoglucose. Für die Biosynthese des Indolylacetylaspargats muß eine energiereiche Verbindung, etwa Indolylacetyl-CoA, als Zwischenstufe angenommen werden^[53]. In Brassica-Arten liegen große Mengen an Indol-3-essigsäure^[8] in inaktiver Form als Glucobrassicin (6) und

[47] W. L. Porter u. K. V. Thimann: Abstracts of the 9th International Botanical Congress, Montreal. University of Toronto Press, Toronto 1959, S. 305.

[48] H. Linser in R. L. Wain u. F. Wightman: The Chemistry and Mode of Action of Plant Growth Substances. Butterworths, London 1956, S. 141.

[49] G. Schneider, Naturwissenschaften 51, 416 (1964).

[49a] L. D. Nodeen u. K. V. Thimann, Plant Physiol. 40, 193 (1965).

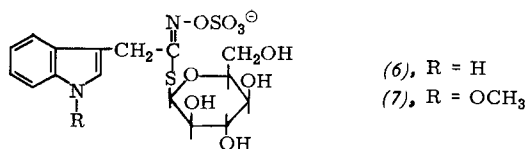
[50] Y. Vardar, Ber. schweizer. bot. Ges. 74, 229, 236 (1964).

[51] B. G. Pichard u. K. V. Thimann, Plant Physiol. 39, 341 (1961).

[51a] M. H. Zenk, Planta 58, 75 (1962).

[52] P. E. Pilet, Phytochemistry 2, 617 (1964).

[53] W. Zenk, Colloques int. Centre nat. Rech. Sci. 123, 241 (1964).

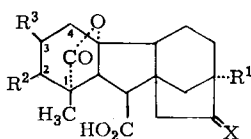


Neoglucobrassicin (7) [53] vor, die bei pH = 4 enzymatisch sehr schnell in Indol-3-acetonitril, Glucose, Sulfat, S₂ und H₂S, bei pH = 7 aber in Glucose, Sulfat, Thiocyanat und 3-Hydroxymethylindol gespalten werden. Letzteres verbindet sich mit Ascorbinsäure zum Ascorbigen (3) [54].

In der landwirtschaftlichen Praxis werden synthetische Stoffe vom Typ der Auxine seit 1941 in England und den USA, seit 1946 auch in Europa in großem Ausmaß zur Unkrautbekämpfung verwendet (vgl. [55]). Besonders die 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure und einige ihrer Derivate sowie analoge Produkte haben sich bei der Bekämpfung von dicotylen Unkräutern in Getreidekulturen bewährt. Im Gartenbau werden Auxine zur Stecklingsbewurzelung und zur Erzeugung parthenocarper Früchte, im Obstbau auch zum Ausdünnen von Blüten und Früchten sowie zum Schutz gegen vorzeitigen Fruchtabfall eingesetzt.

VI. Gibberelline

Gibberelline werden nicht nur von Pilzen, sondern auch von höheren Pflanzen produziert. So konnten die Gibberelline A₁, A₅, A₆ und A₈ [Formeln (8), (12), (13), (15)] aus Samen von *Phaseolus multiflorus* isoliert werden [56]. Gibberellin-ähnlich wirkende, aber nicht näher bekannte Stoffe ließen sich in zahlreichen Pflanzen oder Pflanzenorganen nachweisen [57].



| | | X | R ¹ | R ² | R ³ | |
|------|-----------------|------------------|----------------|----------------|----------------|------------------|
| (8) | A ₁ | =CH ₂ | OH | OH | H | |
| (9) | A ₂ | -OH | H | OH | H | |
| | | -CH ₃ | | | | |
| (10) | A ₃ | =CH ₂ | OH | OH | H | Δ ^{3,4} |
| (11) | A ₄ | =CH ₂ | H | OH | H | |
| (12) | A ₅ | =CH ₂ | OH | H | H | Δ ^{2,3} |
| (13) | A ₆ | =CH ₂ | OH | H | H | + 1 OH |
| (14) | A ₇ | =CH ₂ | H | OH | H | |
| (15) | A ₈ | =CH ₂ | OH | OH | OH | |
| (16) | A ₉ | =CH ₂ | H | H | H | |
| (17) | A ₁₀ | -OH | H | H | H | |
| | | -CH ₃ | | | | |

[54] R. Gmelin, Colloques int. Centre nat. Rech. Sci. 123, 159 (1964).

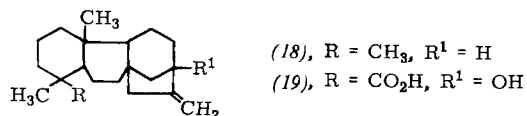
[55] L. J. Audus: The Physiology and Biochemistry of Herbicides. Academic Press, London, New York 1964.

[56] B. E. Cross, R. H. B. Galt, J. R. Hanson, J. MacMillan, J. C. Seaton u. I. P. Suter, in R. Knapp: Eigenschaften und Wirkungen der Gibberelline. Springer, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1962, S. 5.

[57] B. O. Phinney, C. A. West, M. Ritzel u. P. M. Neely, Proc. nat. Acad. Sci. USA 43, 398 (1957).

Stets enthalten schnell wachsende Gewebe besonders viel Gibberelline [58], aber unreife Samen enthalten etwa 100-mal mehr [59] und bilden diese Stoffe auch während ihres Wachstums [60].

Gibberelline werden aus Mevalonsäure gebildet [62,63], Kauren (18), Kauvassol und Steviol (19) im Stoffwechsel in Gibberellinsäure umgewandelt [63a,b].



Die physiologischen Wirkungen der Gibberelline (0,5 bis 5 mg-%) sind vor allem die folgenden [61]:

Verlängerung der Internodienlängen wachsender Pflanzen auch bei erbbedingtem Rosetten- oder Zwergwuchs, so daß die Pflanzen einen normal gestreckten Habitus erreichen [64].

Förderung des Hypocotylwachstums [65].

Förderung der Samenkeimung, vor allem von Lichtkeimern im Dunkeln [66].

Förderung der Geschlechtsausprägung bei Blüten [67].
Förderung der Blütenbildung [68].

Bildung parthenocarper Früchte und Förderung des Fruchtfleischwachstums [69].

Unterbrechung der Ruheperiode von Knospen und unterirdischen Speicherorganen [70, 73a].

Beeinflussung der Blütenbildung [71] und des photoperiodischen Verhaltens von Blütenpflanzen [72].

Beeinflussung von Blattform und -größe [73, 73a].

Förderung der Zellteilung in der Cambialzone [74].

[58] B. O. Phinney u. C. A. West, Ann. Rev. Plant Physiol. 11, 411 (1960).

[59] M. Radley, Ann. Botany (London) 22, 297 (1958).

[60] M. R. Corcoran u. B. O. Phinney, Physiol. Plantarum 15, 252 (1962).

[61] F. H. Stodola: Source Book on Gibberellin, 1828–1957. U.S.-Department of Agriculture, Washington 1958.

[62] A. J. Birch u. H. Smith: Biosynthesis of Terpenes and Sterols. Churchill, London 1959, S. 245.

[63] A. J. Birch, R. W. Rickards, H. Smith, A. Harris u. W. B. Whalley, Tetrahedron 7, 241 (1959).

[63a] B. E. Cross, R. H. B. Galt u. J. R. Hanson, J. chem. Soc. (London) 1964, 295.

[63b] M. Ruddat, A. Lang u. E. Mosettig, Naturwissenschaften 50, 23 (1962).

[64] L. V. Barton, Contrib. Boyce Thompson Inst. 18, 311 (1956).

[65] T. Yabuta, Y. Sumiki, K. Asp u. T. Hayashi, J. agric. chem. Soc. Japan 17, 1001 (1941).

[66] F. Lona, Ateneo parmense 27, 641 (1956).

[67] S. H. Wittwer u. M. J. Bukovac, in R. Knapp: [56]. S. 68.

[68] H. Harada in R. Knapp: [56], S. 45.

[69] C. A. Schroeder u. C. Spector, Science (Washington) 126, 701 (1957).

[70] A. Vegis, Ann. Rev. Plant Physiol. 15, 203 (1964).

[71] R. Bünsow u. R. Harder, Naturwissenschaften 43, 479, 527 (1956).

[72] F. Lona, Ateneo parmense 27, 867 (1956).

[73] R. A. Gray, Amer. J. Bot. 44, 674 (1957).

[73a] P. C. Marth u. B. C. Smale, 132. Meeting Amer. Chem. Soc. 1957, Abstr. 34C.

[74] M. V. Bradley u. J. C. Crane, Science (Washington) 126, 972 (1957).

Beeinflussung der Aktivität von α - und β -Amylase, Protease und Katalase^[75], Minderung der Aktivität der Indol-3-essigsäure-Oxidase^[76].

Bisher sind zehn Gibberelline bekannt geworden^[77, 78], deren Wirkungen bei verschiedenen Pflanzen und in verschiedenen physiologischen Systemen verschieden stark sind (Tabelle 1). Offenbar sind die Gibberelline also nicht nur artspezifisch, sondern auch systemspezifisch.— Methoden für den Nachweis von Gibberellinen findet man bei Knapp^[79a].

Unter den Derivaten der Gibberelline sind neben den Na-, K- und Ca-Salzen die Acetyl-, Diacetyl-, Monobenzoyl- und Butyryl-Verbindungen besonders wirksam, wenn man sie über die Blätter verabreicht. Äthyl-,

Wirkung von IR-Licht bei Tomaten^[85]. Rotlicht hemmt die Stengel- und Hypocotylverlängerung, ist aber eine Voraussetzung für die Wachstumsförderung durch Gibberelline^[86]. Auch Hemmungen durch Blau- oder Grünlicht werden von Gibberellinen aufgehoben^[87].

Über die Umsetzungen der Gibberelline im Stoffwechsel und über mögliche inaktive Verbindungen ist nur wenig bekannt.

Der breiten Anwendung der Gibberelline in der landwirtschaftlichen und gärtnerischen Praxis steht ihr hoher Preis entgegen. Sie beschleunigen den Keimprozeß der Gerste, verkürzen den Mälzungsverfahren um 48 Std. und verringern den Mälzungsschwund um

Tabelle 1. Relative Wirksamkeit der Gibberelline A₁ bis A₉ bezogen auf A₇, dessen Wirksamkeit gleich 100 % gesetzt wurde [80].

| Gibberellin | Zwergerbse, Stengelwachstum | Zwergmais, Blattscheide | Salat Hypocotyl | Gurke, Hypocotyl | Salat, Samenkeimung im Dunkeln | Gurke, Bildung von Blüten an Pflanzen | Tomaten, Parthenocarpie |
|---------------------|-----------------------------|-------------------------|-----------------|------------------|--------------------------------|---------------------------------------|-------------------------|
| A ₁ (8) | 100 | 33 | 2 | 2 | 3 | 8 | 50 |
| A ₂ (9) | 33 | 5 | 2 | 2 | 0 | 40 | 11 |
| A ₃ (10) | 330 | 50 | 50 | 2 | 10 | 27 | 33 |
| A ₄ (11) | 16 | 50 | 16 | 100 | 100 | 80 | 100 |
| A ₅ (12) | 33 | 100 | 2 | 0,2 | 3 | 2 | 330 |
| A ₆ (13) | 33 | 5 | 0,5 | 0,2 | 0 | 3 | 25 |
| A ₈ (15) | 3 | 0,5 | 0 | 0,02 | 0 | 2 | 3 |
| A ₉ (16) | 0 | 100 | 16 | 100 | 0 | 40 | 20 |

Butyl-, Isopropyl- und Octyl-gibberellat, die über die Wurzel verabreicht wirksam sind, entfalten bei Gabe über das Blatt keine Aktivität^[79]. Die Pflanze nimmt Gibberelline aus wäßrigen Lösungen und Lanolinpasten auf und verteilt sie in ihren Geweben auch in apikaler Richtung, translociert sie also unipolar^[82].

Analog wirkende synthetische Stoffe kennt man bisher nicht. 2-Chloräthyl-trimethylammoniumchlorid (=Chlorcholinchlorid) verkürzt die Internodienlängen^[81], ist also möglicherweise ein Antagonist der Gibberelline, wahrscheinlich aber ein Hemmstoff für deren Synthese^[81a, b].

Das Längenwachstum von Erbsenkeimlingen, die in völliger Dunkelheit wachsen, wird durch Gibberelline nicht gefördert^[83], doch heben sie die hemmende Wirkung von Rotlicht ebenso auf^[84] wie die hemmende

1 %^[88, 89]. Nach der Aussaat von Gräsern, die frühzeitig konkurrieren, können Gibberelline die Benachteiligung einzelner Arten verhindern und den sommerlichen Wachstumsstillstand aufheben^[90], doch waren die praktischen Erfolge bisher gering^[91]. Verbreitete Anwendung finden Gibberelline im Zwergpflanzenbau^[61, 92–94] (Verbesserung der Blütenqualität, Blütenzahl, des Blühtermins) sowie im Obst- und Gartenbau zur Bildung parthenocarper Früchte (z.B. Birnen) oder zur Beeinflussung der Fruchtgröße^[95, 96].

VII. Kinine

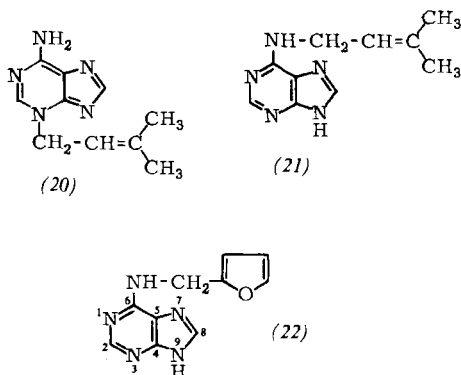
Kinine sind Phytohormone, die Zellteilungsvorgänge auslösen, und zwar auch in Geweben, deren Zellen sich ohne Kinine auch dann nicht teilen, wenn sie optimal ernährt und mit anderen Phytohormonen versorgt sind^[97]. Da die Bezeichnung Kinine in der Tierphysiologie in anderem Zusammenhang gebraucht wurde,

- [75] H. Muneata u. S. Kato, Bull. Brewing Sci. 3, 1 (1957).
 [76] R. E. Stutz u. R. Watanabe, Semi-Annual Rep. Biol. Med. Res. Div., Argonne Nat. Lab., ANL-5732, 107 (1957).
 [77] B. E. Cross, R. H. B. Galt u. J. R. Hanson, Colloques int. Centre nat. Rech. Sci. 123, 265 (1964).
 [78] G. W. Elson, D. F. Jones, J. MacMillan u. A. Radley, Colloques int. Centre nat. Rech. Sci. 123, 273 (1964).
 [79] Austral. Pat.-Anm. Q 11 504 A/11 656 A (28. Juni 1955), 10190, Imperial Chemical Industries.
 [79a] R. Knapp in H. F. Linsens u. M. V. Tracey: Moderne Methoden der Pflanzenanalyse. Springer, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1963, Bd. 6, S. 213.
 [80] K. V. Thimann, Ann. Rev. Plant Physiol. 14, 1 (1963).
 [81] N. E. Tolbert, J. biol. Chemistry 235, 475 (1960).
 [81a] H. Harada u. A. Lang, Plant Physiol. 40, 176 (1965).
 [81b] H. J. Winnemann, A. D. Zeevaart, H. Kende u. B. Lang, Planta 61, 229 (1964).
 [82] R. Watanabe u. N. J. Scully, Plant Physiol. 32, Suppl. LVI (1957).
 [83] J. A. Lockhart, Plant Physiol. 31, Suppl. XII (1956).
 [84] J. A. Lockhart, Proc. nat. Acad. Sci. USA 42, 841 (1956).

- [85] S. P. Johnson u. J. L. Liverman, Plant Physiol. 32, Suppl. XLVIII (1957).
 [86] J. A. Lockhart, Plant Physiol. 32, Suppl. XLVIII (1957).
 [87] A. J. Vlitos u. W. Meudt, Contrib. Boyce Thompson Inst. 19, 55 (1957).
 [88] H. Muneata u. S. Kato, Bull. Brewing Sci. 3, 1 (1957).
 [89] W. Kleber u. M. Lindemann, Brauwelt 30/31, 542 (1960).
 [90] S. Behrendt in R. Knapp: [56], S. 195.
 [91] P. Boeker in R. Knapp: [56], S. 207.
 [92] P. C. Marth, W. V. Audia u. J. W. Mitchell, Bot. Gaz. 118, 106 (1956).
 [93] U. Ruge, Gartenwelt 59, 285 (1959).
 [94] J. A. D. Zeevaart, Landbouwkund. Tijdschr. 70, 123 (1958).
 [95] A. Vaarga in R. Knapp: [56], S. 211.
 [96] G. Alleweldt in R. Knapp: [56], S. 150.
 [97] N. P. Kefford, Science (Washington) 142, 1495 (1963).

schlug *Thimann* den Namen Cytomine vor, der jedoch nicht verwendet wird.

Kinine liegen vor im Endosperm von Mais^[98], Kokosnuß^[99,100] und in anderen Pflanzenorganen^[97]. Daß Kinine in der Wurzel gebildet und in die Blätter transportiert werden, geht aus Untersuchungen von *Mothes* und *Engelbrecht*^[101] hervor. In Erbsenkeimlingen fand sich eine Substanz, die sich chromatographisch wie Kinetin verhält^[102]. Der Wachstumsfaktor im Mais erwies sich als 6-(4-Hydroxy-3-methyl-2-butenyl)-aminopurin und wurde Zeatin genannt^[103]. In *Gleditsia triacanthos* kommt eine inaktive Verbindung vor, das Triacanthin = 6-Amino-3-(γ,γ -dimethylallyl)-purin (20)^[104,105], das sich beim Erhitzen im Autoklaven in das 6-(γ,γ -Dimethylallylamino)-purin (21) umlagert.



Letzteres ist etwa 10-mal so wirksam wie das aus nucleinsäurehaltigem Material entstehende^[106], in Pflanzen bisher noch nicht gefundene^[97] Kinetin^[107,108], das das 6-Furfurylamino purin (22) ist. Kinetin kann in großen Mengen hergestellt werden, und seine Wirkungen sind daher eingehend studiert worden^[109]:

Beschleunigung der Zellteilung und der damit verbundenen DNS-Synthese.

Beschleunigung der Zellvergrößerung bei Blättern^[110-112] oder Hemmung^[113,114].

[98] D. S. Lethman, C. O. Miller u. G. Beauchesne, Proc. 5th Intern. Conf. Plant Growth Regulation, Iowa State University Press, 1963.

[99] A. Koor, Proc. 5th Intern. Conf. Plant Growth Regulation, Iowa State University Press, 1963.

[100] J. E. Loeffler u. J. van Overbeek, Proc. 5th Intern. Conf. Plant Growth Regulation, Iowa State University Press, 1963.

[101] K. Mothes u. L. Engelbrecht, Life Sci. 11, 852 (1963).

[102] P. K. Biswas, Nature (London) 204, 297 (1964).

[103] D. S. Lethman, Colloques int. Centre nat. Rech. Sci. 123, 109 (1964).

[104] N. J. Leonard u. J. A. Deyrup, J. Amer. chem. Soc. 82, 6202 (1960).

[105] N. J. Leonard u. J. A. Deyrup, J. Amer. chem. Soc. 84, 2418 (1962).

[106] C. O. Miller, F. Skoog, M. H. van Saltza u. F. M. Strong, J. Amer. chem. Soc. 77, 1392 (1955).

[107] C. O. Miller, F. Skoog, F. S. Okumura, M. H. van Saltza u. F. M. Strong, J. Amer. chem. Soc. 77, 2662 (1955).

[108] C. O. Miller, F. Skoog, F. S. Okumura, M. H. van Saltza u. F. M. Strong, J. Amer. chem. Soc. 78, 1375 (1956).

[109] C. O. Miller, Ann. Rev. Plant Physiol. 12, 395 (1961).

[110] R. A. Scott u. J. L. Liverman, Plant Physiol. 31, 321 (1956).

[111] S. Kuraishi u. F. Sokumura, Botan. Mag. (Tokio) 69, 300 (1956).

[112] K. T. Glasziou, Nature (London) 179, 1083 (1957).

Förderung der Blattsproßbildung^[115,116] und Beseitigung der diesbezüglichen Polarität^[117] sowie der gegenseitigen Hemmung des Längenwachstums^[118].

Förderung des Wurzelwachstums und der Wurzelbildung, gelegentlich auch Hemmung.

Beeinflussung der Blattform^[119] und der Blattpigmente^[120,121].

Förderung der Samenkeimung^[109].

Unterbrechung der Ruheperiode^[122,123].

Erhöhung der Atmung^[112], der RNS- und DNS-Synthese^[124,125], Hemmung des Proteinabbaues, Verjüngung von Blättern^[126].

Verlagerung niedermolekularer N-Verbindungen^[127], nicht dagegen von anorganischen Ionen^[128].

Die mitunter gegensätzlichen Befunde bei Zellstreckungswirkungen sowie der Verlauf der Konzentrations-Wirkungskurven (Abb. 3)^[129] zeigen, daß fördernden Wirkungen bei geringen Konzentrationen Hemmungen der gleichen Vorgänge bei höheren Konzentrationen

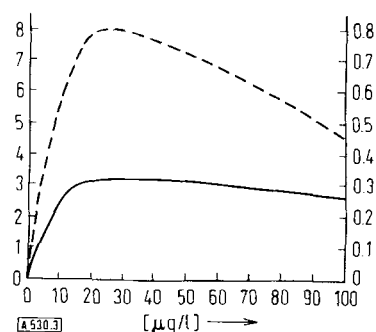


Abb. 3. Konzentrations-Wirkungskurven von Kinetin (Kinetin-Callus-Test nach [129]).

Abszisse: Kinetinkonzentration [μg / Liter]

linke Ordinate und gestrichelte Kurve: Frischsubstanz [g/Callus]

rechte Ordinate und ausgezogene Kurve: Trockensubstanz [g/Callus]

[113] G. Deysson, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 248, 1214 (1959).

[114] P. W. Brian u. H. G. Hemming, Naturwissenschaften 44, 594 (1957).

[115] J. Torrey, Plant Physiol. 33, 258 (1958).

[116] T. H. Plummer u. A. C. Leopold, Amer. Soc. Hort. Sci. 70, 442 (1957).

[117] H. Schraudolf u. J. Reinert, Nature (London) 184, 465 (1959).

[118] M. Wickson u. R. V. Thimann, Physiol. Plantarum 11, 62 (1958).

[119] A. Allsop u. A. Szwejkowska, Nature (London) 186, 813 (1960).

[120] A. O. Klein, Dissertation, Indiana University, 1959.

[121] E. Bamberger u. A. M. Mayer, Science (Washington) 131, 1094 (1960).

[122] L. Kurz u. J. Kummerow, Naturwissenschaften 44, 121 (1957).

[123] G. Deysson, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 248, 841 (1959).

[124] R. Guttman, J. biophysic. biochem. Cytol. 3, 129 (1957).

[125] W. A. Jensen u. E. G. Pollock, Plant Physiol. 33, Suppl. XV (1958).

[126] K. Mothes, Naturwissenschaften 47, 337 (1960).

[127] K. Mothes, L. Engelbrecht u. O. Kulajewa, Flora 147, 445 (1959).

[128] A. M. Enayat, Dissertation, Universität Gießen 1964.

[129] J. H. Rogozinsky, J. P. Helgeson u. F. Skoog, Physiol. Plantarum 17, 165 (1964).

gegenüberstehen. Testmethoden für Kinine finden sich bei Miller^[129a].

Kinetin-Antagonisten sind nicht bekannt. Chloramphenicol hemmt die Proteinsynthese und damit auch die Kinetinwirkung, doch dürfte der Zusammenhang nur mittelbar sein.

Ähnliche Wirkungen, wie sie Kinetin z.B. auf die Sproßbildung ausübt, werden mit Adenin erzielt^[130]. Dem entspricht, daß der intakte Purinring des Kinetinmoleküls für die Wirkung wesentlich ist. Allerdings erwies sich auch das 8-Azakinetin als wirksam^[131, 132]. Dagegen ist die Aminogruppe nicht unbedingt erforderlich, sie kann durch Schwefel ersetzt werden^[109]. Auch kann der Furanring des Kinetins ohne Wirkungsverlust durch einen Benzolring ersetzt werden. Tetrahydrofurfuryl-, Pyridyl-, Naphthyl-, Cyclohexyl-, Piperidyl- und andere Ringe liefern ebenfalls noch wirksame Verbindungen, ja sogar 6-Alkylaminopurine sind noch wirksam^[109], so daß angenommen werden kann, daß die an der Aminogruppe befindliche Seitenkette und ihr Ring die Funktion besitzen, dem Molekül Lipoidaffinität zu verleihen. Die CH₂-Gruppe zwischen der Aminogruppe und dem Furanring ist ebenfalls nicht essentiell. Die Stellung der Aminogruppe an C-6 erschien zunächst als notwendig, doch sind auch 1-Benzoylaminopurin und 1-(γ,γ-Dimethylallylamino)-purin wirksam^[133].

Ob das als Alkaloid in *Holarrhena floribunda* und *Chidlovra sanguinea* vorkommende Triacanthin^[134], das in Mengen bis zu 0,7 % der Trockensubstanz auftritt^[129], enzymatisch in ein wirksames Kinin umgewandelt werden kann, ist nicht sichergestellt^[129]; möglicherweise spielt es eine ähnliche Rolle wie das Glucobrassicin im Falle der Auxine.

VIII. Morphoregulatoren

Bei der Besprechung der auxin-analog wirkenden synthetischen Stoffe vom Typ der 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure wurde eine Wirkung dieser Stoffgruppe nicht erwähnt, weil sie den natürlichen Auxinen zu fehlen scheint, jedenfalls mit Indol-3-essigsäure nicht erzielt werden konnte. Es handelt sich um die Änderung der Gestalt von Blättern, Blüten oder Früchten^[14], die zu Mißbildungen, häufig aber auch zu regelmäßigen und ausgeglichenen Formen führen kann. Dabei ändern sich morphologische Merkmale, die man zur Charakterisierung und Abgrenzung von Arten heranzuziehen gewohnt ist und die als genetisch festgelegt gelten. So werden bei *Erodium* Blattformen erzeugt, die nicht art-charakteristisch sind, aber zu einer neuen *Erodium*-Art gehören könnten^[135]. In dieser Weise wirksame Stoffe werden

als Morphoregulatoren bezeichnet. Zu ihnen gehören 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure, 2,4,5-Trichlorphenoxyessigsäure, 2,3,5-Trijodbenzoesäure und einige ähnliche Stoffe, ihrer Wirkung auf den art- oder rassebedingten Habitus wegen aber auch die Gibberelline und ihre Antagonisten. Wenngleich Morphoregulatoren aus Pflanzen bisher noch nicht gewonnen werden konnten, liegt doch die Annahme nahe, daß sich die Pflanze normalerweise hormonaler Mittel bedient, um ihre besondere Blatt- und Blütenform zur Entfaltung zu bringen.

IX. Nicht näher bekannte Hormone

Man darf annehmen, daß das Geschlecht von Pilzen und die Blütenbildung bei höheren Pflanzen durch hormonale Faktoren bestimmt werden. So fand man in der Alge *Chlamydomonas* Glykoproteide als Hormone, welche die Geschlechtsvorgänge regulieren^[136]. Arbeiten von Raper^[137] zeigten, daß bei der Geschlechtsdifferenzierung von *Achlya* vier Hormone (A, B, C und D) mitwirken. Zahl und Wachstum der antheridischen Hyphen wird durch das Hormon A bestimmt. Die männlichen Hyphen produzieren dann ein Hormon B, das die Anlage der Oogonien oder der Primordien der weiblichen Sexualorgane veranlaßt. Die reifen Oogonien bilden für einige Zeit das Hormon C, das die männlichen Hyphen zu chemotropem Wachstum anregt und zur Bildung des Gametangiums führt. Das voll differenzierte Antheridium schließlich bildet Hormon D, das die Bildung weiblicher Gameten veranlaßt. Dieses Zusammenspiel von Hormonen bei niederen Pflanzen läßt vermuten, daß auch bei der Blütenbildung mehrere Hormone mitwirken. Pfropfungsversuche sprechen gleichfalls für das Vorhandensein blütenbildender Hormone. Auch gelang es, mit Extrakten aus blühwilligen Pflanzen, die Blütenbildung bei Pflanzen hervorzurufen, die sich nicht im blütenbildenden Zustand befanden^[138-144], doch ist bisher kein spezifisch blütenbildendes Hormon bekanntgeworden.

Wahrscheinlich sind auch im Zusammenhang mit dem photoperiodischen Verhalten der Pflanzen Hormone wirksam, die in Abhängigkeit von den Lichtverhältnissen gebildet werden und deren Mengenverhältnis die physiologische Wirkung bestimmt. Möglicherweise entsteht unter Kurztagbedingungen eine Substanz K, unter Langtagbedingungen eine Substanz L^[145], und es

[129a] C. O. Miller in H. F. Linskens u. M. V. Tracey: Moderne Methoden der Pflanzenanalyse. Springer, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1963, Bd. 6, S. 194.

[130] F. Skoog, Colloque international sur la physiologie des cultures de tissus vegetaux, Briancon, 1954.

[131] E. M. Shantz, K. Mears u. F. C. Steward, Plant Physiol. 33, Suppl. XVI (1958).

[132] C. O. Miller, Plant Physiol. 35, Suppl. XXVI (1960).

[133] H. Hamzi u. F. Skoog, Proc. nat. Acad. Sci. USA 51, 76 (1964).

[134] A. Cave, J. A. Deyrup, R. Goutard, N. J. Leonard u. X. G. Monseur, Ann. pharmac. franc. 20, 285 (1962).

[135] H. Linser, W. Frohner u. R. Kirschner, Ber. dtsh. bot. Ges. 68, 46 (1955).

[136] M. Hartmann, Amer. Naturalist 89, 321 (1955).

[137] J. R. Raper, Sympos. Soc. exp. Biol. 11, 143 (1957).

[138] M. Chailachjan, Proc. 4th Intern. Conf. Plant Growth Regulation. Iowa State University Press 1961.

[139] M. Chailachjan, Ch. u. V. N. Lojnikova, Doklady Akad. Nauk SSSR 126, 1309 (1959).

[140] A. Lang, J. A. Sandoval u. A. Bedri, Proc. nat. Acad. Sci. USA 43, 960 (1957).

[141] Y. Ogawa u. S. Imamura, Bot. Mag. (Tokio) 73, 125 (1960).

[142] R. H. Roberts in F. Skoog: Plant Growth Substances. University of Wisconsin Press 1951.

[143] R. H. Roberts, Plant Physiol. 34, Suppl. VII (1959).

[144] R. H. Roberts, Plant Physiol. 35, Suppl. V (1960).

[145] R. Bünsow, J. Penner u. R. Harder in R. Knapp: [56], S. 101.

scheint, daß K schneller gebildet und schneller abgebaut wird als L. Das Verhältnis K:L ist für die Blütenbildung entscheidend. Gibberelline wirken in mancher Hinsicht ähnlich wie die Substanz L, doch ist die Identität beider Faktoren nicht bewiesen.

X. Ausblick

Die großen Hoffnungen auf Ertragssteigerung, die durch die Bezeichnung „Wuchsstoffe“ geweckt wurden, haben sich nicht erfüllt. Auxine können einzelne Entwicklungsvorgänge beschleunigen, doch wirken sich diese Beschleunigungen im Endertrag im allgemeinen nicht aus. Wenn der Endertrag von Kulturpflanzen durch Phytohormone gesteigert werden kann, so nicht so sehr durch Beeinflussung des Wachstums, sondern durch die Steuerung von Differenzierungsschritten, durch die ertragsbildende Faktoren (assimilierende Fläche, Organbildung, Habitusgestaltung, Lebensdauer der Blätter)

oder morphologische und physiologische Eigenschaften der Pflanzen verändert werden.

Von außen her aufgebraachte Hormone finden bei den einzelnen Pflanzenarten recht unterschiedliche Verhältnisse hinsichtlich Aufnahme und endogener Hormonrelationen vor, weshalb recht unterschiedliche Reaktionen eintreten können. Vor der Anwendung phytohormon-analoger Stoffe ist ein genaues Studium dieser Verhältnisse erforderlich.

Unsere Kenntnis der Pflanzenhormone ist aber auch im Hinblick auf ihre Zahl noch sehr lückenhaft. Das Fehlen geeigneter Testverfahren hat den Nachweis und das Studium einzelner Hormone, besonders jener, die an Differenzierungsvorgängen beteiligt sind, sehr erschwert, teils sogar unmöglich gemacht. Die Untersuchung der Wirkungen hormon-analoger, synthetischer Stoffe ist methodisch einfacher als das Studium pflanzen-eigener Hormone. Gerade diesen aber muß unser Interesse gelten, wenn es gelingen soll, den Mechanismus der pflanzlichen Entwicklung bei Form- und Ertragsbildung zu durchschauen.

Eingegangen am 12. März 1965 [A 530]

ZUSCHRIFTEN

Eine neuartige Benzimidazol-Spaltung mit erneutem Ringschluß als Folgereaktion^[1]

Von Prof. Dr. W. Ried und Dipl.-Chem. H. Lohwasser

Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt/Main

Benzimidazol läßt sich mit Trifluor-chloräthylen in 1-Stellung zu einem flüssigen Addukt (1) alkylieren. Die Halogenalkylgruppe ist gegen alkalische oder saure Hydrolyse beständig. Infolge des starken Elektronenzugs der Halogenalkylgruppe kann der Heteroring in 2-Stellung durch nucleophile Agentien H_2X ($o-NH_2C_6H_4NH_2$, C_2H_5OH/OH^- , NH_2OH , N_2H_4) angegriffen werden. Dabei entstehen inter-

(5) sind nur die zu (3) und (5) führenden präparativ brauchbar. Analoge Reaktionen werden zum Teil bei den N-Trifluorchloräthyl-Derivaten von 2-Methyl-benzimidazol, 2,3-Naphthimidazol und Perimidin beobachtet^[1].

N-(1,1,2-Trifluor-2-chloräthyl)benzimidazol (1):

Aus 35 g Benzimidazol und 53 g Trifluor-chloräthylen in 200 ml wasserfreiem THF erhält man nach Erhitzen (5 Std.) im Autoklaven auf 130–140 °C durch Destillation 61 g (88%) (1) als farbloses Öl; $K_p = 138^\circ C/12$ Torr.

2,2'-Bibenzimidazolyl (2):

Aus 5 g (1), 10 g *o*-Phenylendiamin und 15 g Äthanolamin in 50 ml Glykol erhält man nach Kochen (5 Std.) durch Verdünnen mit Wasser 200 mg (2); blaßgelbe Kristalle aus verdünnter Essigsäure, $F_p > 400^\circ C$ ^[3].

Benzimidazol-2-carbaldehyd-diäthylacetal (3):

Aus 5 g (1), 10 g Kaliumhydroxid und 100 ml Äthanol erhält man nach Kochen (3 Std.) durch Abdampfen des Alkohols und Ausäthern 1,5 g (32%) (3); farblose Blättchen aus Wasser, $F_p = 172^\circ C$ ($173^\circ C$ ^[2]).

Benzimidazol-2-carbaldehyd-oxim (4):

Aus 6 g (1) und 8 g Hydroxylammoniumchlorid in 30 ml Pyridin erhält man nach Kochen (3 Std.) – Pyridin und unverändertes (1) werden aus der sodaalkalischen Lösung mit Wasserdampf abgetrieben – durch Neutralisation eine geringe Menge (4); farblose Kristalle aus Methanol/Benzol, $F_p = 302^\circ C$ ($287^\circ C$ ^[2]).

4-(*o*-Aminophenyl)-3-methyl-1,2,4-triazol (5):

Aus 30 g (1) und 200 ml 100%-Hydrazinhydrat in 200 ml Glykol erhält man nach Kochen (15 Std.) durch Extraktion mit Methylenechlorid 15,6 g (73%) (5); farblose Blättchen aus Benzol, $F_p = 164^\circ C$.

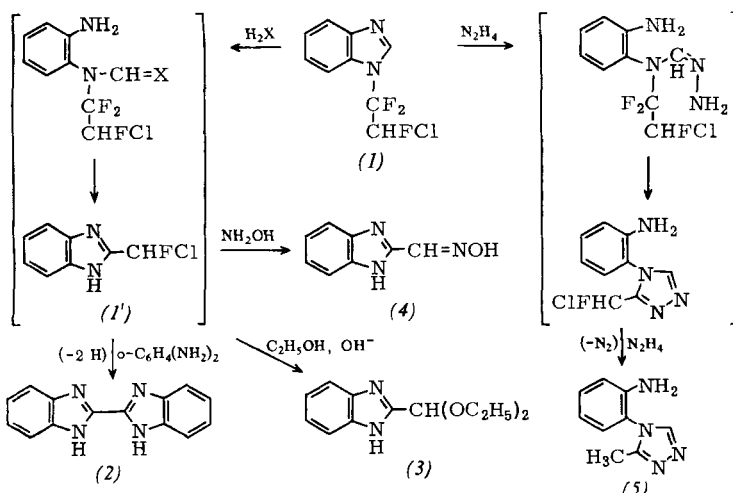
Eingegangen am 31. März 1966 [Z 206]

Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

[1] Aus der Dissertation von H. Lohwasser, Universität Frankfurt/M., 1966.

[2] H. R. Hensel, Chem. Ber. 98, 1330, 1331 (1965).

[3] E. S. Lane, J. chem. Soc. (London) 1955, 538.



mediär *N,N*-disubstituierte *o*-Phenylendiamine, deren aktive Difluormethylengruppe für den Ringschluß mit der freien Phenyl-Aminogruppe zu einem neuen Benzimidazol (1') oder, bei Verwendung von Hydrazinhydrat, mit der Hydrazon-Aminogruppe zu einem Triazol verantwortlich ist.

Von den Reaktionen mit *o*-Phenylendiamin zu (2), mit Alkoholat zu (3), mit Hydroxylamin zu (4) und mit Hydrazin zu