

- [75] H. Falk, T. Schlederer, *Monatsh. Chem.* 109 (1978) 1013; H. Falk, N. Müller, T. Schlederer, *ibid.* 111 (1980) 159; T. Manitto, D. Monti, *Experientia* 35 (1979) 1418; W. Kufer, H. Scheer, *Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem.* 360 (1979) 935; *Z. Naturforsch. C* 37 (1982) 179.
- [76] B. Pullman, A.-M. Pérault, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 45 (1959) 1476; J.-H. Fuhrhop, J. Subramian, *Philos. Trans. R. Soc. London B* 273 (1976) 335; V. Wray, A. Gossauer, B. Grüning, G. Reifensahl, H. Zilch, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* 1979, 1558.
- [77] P.-S. Song, Q. Chae, D. A. Lightner, W. R. Briggs, D. Hopkins, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 7892.
- [78] C. Krauss, C. Bubenzer, H. Scheer, *Photochem. Photobiol.* 30 (1979) 473.
- [79] H. Falk, K. Thirring, *Z. Naturforsch. B* 34 (1979) 1448, 1600; *B* 35 (1980) 376.
- [80] S. E. Braslavsky, H.-J. Herbert, A. R. Holzwarth, K. Schaffner, *J. Chromatogr.* 205 (1981) 85.
- [81] Es sei in diesem Zusammenhang speziell auf eine erst nach der Erstellung dieses Manuskripts veröffentlichte Sammlung neuester Mitteilungen auf diesem Gebiet in *Tetrahedron* hingewiesen; siehe vor allem H. Falk, N. Müller, *Tetrahedron* 39 (1983) 1875; A. Gossauer, *ibid.* 39 (1983) 1933; F. Thümmel, W. Rüdiger, *ibid.* 39 (1983) 1943; siehe ferner: H. Falk, K. Grubmayr, G. Kapl, N. Müller, U. Zruneck, *Monatsh. Chem.* 114 (1983) 753; H. Falk, G. Kapl, N. Müller, *ibid.* 114 (1983) 773.
- [82] J. A. Schellman, *Acc. Chem. Res.* 1 (1968) 144; G. Haas, P. B. Hulbert, W. Klyne, V. Prelog, G. Slatkovic, *Helv. Chim. Acta* 54 (1971) 491.

## Turgorine, Hormone der endogenen Tagesrhythmik höher organisierter Pflanzen – Nachweis, Isolierung, Strukturaufklärung, Synthese und Wirkung\*\*

Von Hermann Schildknecht\*

Professor Adolf Butenandt zum 80. Geburtstag gewidmet

Die auffallendste Lebenserscheinung ist die Bewegung, die man auch bei höher organisierten Pflanzen eindrucksvoll wahrnimmt, wenn durch eine Art „Flucht aus dem Raum“ z. B. die Sinnpflanze nach Berührung plötzlich „verschwindet“, oder wenn alle Fiederblättchen einer Akazie abends sich paarweise so zusammenlegen, als würde der Baum „schlafen“. Muskeln für die Lageänderung ihrer Organe im Raum haben diese Pflanzen nicht. Anstelle der Kontraktion eines „primitiv“ gebliebenen Actomyosinsystems wird bei dieser Bewegungsmechanik der hydrostatische Innendruck der Zellsaftvakuolen – der Turgor – in den Parenchymzellen der Bewegungsorgane oft drastisch und einseitig verringert. Kurzfristig und manchmal plötzlich ändert sich nach der Perception eines äußeren Reizes die Semipermeabilität der Plasmagrenzschichten und, vermittelt durch eine Reizleitung, auch des ganzen Symplasten eines vielzelligen pflanzlichen Organismus. Die Phytohormone, welche die molekulare Basis der hier diskutierten Bewegungsphysiologie bilden, sind isoliert und strukturell aufgeklärt worden. Diese als Turgorine bezeichneten chemischen Agonisten der Phytodynamik lösen die Blattbewegungen aus; darüber hinaus steuern sie sehr wahrscheinlich auch, eventuell gemeinsam mit anderen Phytohormonen, die stomatäre Transpiration über den Mechanismus der Spaltöffnungen. Somit ermöglichen die Turgorine nicht nur eine Temperaturregulierung, sondern sogar ihren eigenen Transport im Saftstrom des Pflanzenkörpers.

### 1. Zum Geleit

Alexander der Große hat auf seinen Feldzügen dem Generalstab befohlen, die „Wissenschaftlichen Erkundigungen“ – die „ιστορίαι“, wie sie schon Jahrhunderte früher von den Ioniern genannt wurden – sorgfältig niederzuschreiben. Nachher wurden alle diese Berichte bei der Gründung des Weltreiches im Reichsarchiv zu Babylon gesammelt. Hier fertigte man auch für die gelehrte Welt wichtige Auszüge an, die später Anreiz und Grundlage für Theophrasts großartige „Pflanzengeographie“ waren<sup>[2]</sup>, in der er die botanischen Forschungen des Alexanderzuges umfassend und sachkundig verarbeitete und die „Physio-

gnomie“ und das „Verhalten“ vor allem der Gewächse des Morgenlandes erstmals schilderte. Ganz besonders widmete sich Theophrast den Bäumen mit gefiederten Blättern – mit ihrem lichten Schatten – und beschreibt diese mit dem Wort τὸ πτερυγῶδες<sup>[3]</sup>.

*Mimosa asperata* L., die Sinnpflanze des Altertums, zeigt diese Blattform sogar zweifach. Wie Theophrast treffend sagte, ist es dadurch der wunderbaren Mimose von Memphis möglich, bei Berührung in sich zusammenzufallen – sie vertrocknet! Nach einer Weile aber erholt sie sich und steht dann wieder in voller Kraft<sup>[4]</sup>.

Damit hat Theophrast wohl zum ersten Mal ein pflanzliches Mimikry beschrieben, wovon es inzwischen weitere Beispiele bei den attraktiven Orchideen und den insektenlockenden Pflanzen gibt<sup>[5]</sup>.

Daß die Griechen als vorzügliche Beobachter schon damals das Zusammenfallen und die nachfolgende Erholungsphase mit der Ab- bzw. Zunahme des Zelldruckes –

[\*] Prof. Dr. H. Schildknecht  
Organisch-chemisches Institut der Universität  
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

[\*\*] Pflanzenabwehrstoffe, 21. Mitteilung. – 20. Mitteilung: [56].

des Turgors – in Verbindung brachten, beweist allein schon der Ausdruck ἀφαιινόμενα (verschmachtend vor Durst)<sup>[4]</sup>.

Seit dieser vorchristlichen Zeit ist die Sinnpflanze bis heute das Versuchs- und Testobjekt für Generationen experimentierender Naturforscher des Abendlandes geblieben, die das Phänomen der Turgorbewegung ortsgebundener Pflanzen aufzuklären hofften.

## 2. Ökologische Pflanzenphysiologie

Aufgabe dieser relativ jungen naturwissenschaftlichen Disziplin<sup>[6]</sup> ist es, das Pflanzendasein und seine Anpassung an die Umwelt physiologisch und biochemisch so zu beschreiben, daß dabei selbst die molekulare Ebene erfaßt wird und somit besonders die Wirkstoffe der „Chemischen Pflanzenökologie“ berücksichtigt werden.

Heute weiß man, daß die Wachstums- und Entwicklungsvorgänge höherer Pflanzen durch Phytohormone<sup>[7]</sup> beeinflußt werden. Wie die Hormone des menschlichen und tierischen Organismus können sie in bestimmten Geweben gebildet und von hier aus zu den Zielorganen transportiert werden. Das ist jedoch nicht immer so. Es gibt mehrere Beispiele dafür, daß sogenannte Hormone auch dort wirksam sind, wo sie freigesetzt wurden. Man könnte solche „Gewebshormone“ mit den Prostaglandinen des tierischen Organismus vergleichen. Es wäre aber nicht richtig, diese Phytohormone wegen der mangelnden Eindeutigkeit des Hormonbegriffs als Effektoren zu bezeichnen, da man hierzu auch Herbizide zählt, die wohl hormonell wirksam sein können, aber nicht in der Natur vorkommen, wie z. B. der synthetische Wachstumsregulator 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure.

### 2.1. Phytohormone

Anders als die tierischen wirken die pflanzlichen Hormone wenig spezifisch, und viele physiologische Vorgänge werden durch mehrere Hormone beeinflußt. Um einen ersten Überblick über das komplexe Hormonsystem höherer Pflanzen zu gewinnen, unterscheidet man aufgrund ihrer Struktur und Wirkung vier wichtige Hormonklassen. Neben den Auxinen, Gibberellinen, Cytokininen und Abscisininen (vgl. Tabelle 5) muß aber auch der chemisch einfachste Wachstumsregulator, Ethylen, genannt werden. Ihm kommt insofern eine Sonderstellung zu, als es mit seiner ausgeprägten Wirkungsvielfalt neben Wachstumsvorgängen die Samenkeimung, die Knospen- und Blütenbildung, die Fruchtreife und die Wurzelbildung in enger Wechselwirkung mit den genannten Hormonen beeinflußt.

Allen Phytohormonen kommt eine gemeinsame physiologische Eigenschaft zu: Sie wirken auf und über Plasmamembranen. Dies trifft besonders für die Hormone der schnellen Bewegung ortsgebundener Pflanzen zu; die chemische Struktur dieser Hormone war aber bis vor wenigen Jahren nicht bekannt. Das steht im krassen Gegensatz dazu, daß man von ihrer Wirkung schon seit Jahrtausenden weiß.

## 2.2. Phytodynamik

Den Glanzpunkt in der Entwicklung der Phytodynamik bildet nach den Worten von *Julius Sachs*<sup>[8]</sup> „eine Abhandlung Ernst Wilhelm von Brückes über die Bewegung der Mimosenblätter (1848), die geradezu das Vorbild für jede weitere Untersuchung auf diesem Gebiet geworden ist“. Für die Erklärung der Phytodynamik waren vor allem die klare Darlegung der Spannung zwischen dem Gefäßbündel und dem turgeszenten Parenchymmantel und die Zurückführung der periodischen Reizbewegungen auf Wasserbewegungen in den antagonistischen Parenchymmassen methodisch wichtig.

Die Bewegungen ortsgebundener höherer Pflanzen können eben nur durch Wasserbewegungen und die damit verbundenen Druckänderungen in den Bewegungsorganen zustande kommen, denn die für Tiere typischen Muskeln fehlen.

Wohl sind kontraktile Proteine aus Bewegungsorganen isoliert worden<sup>[9]</sup>, die jedoch nicht dieselben biochemischen Eigenschaften aufweisen wie die aus Muskeln isolierten Proteine. Auch unsere Versuche<sup>[10]</sup>, cytochemisch kontraktile Elemente in Anlehnung an die Methode von *Th. Wieland et al.*<sup>[11]</sup> mit fluoresceinmarkiertem Phalloidin und Cytochalasin B nachzuweisen, gaben keine eindeutigen Resultate, was wahrscheinlich darauf zurückzuführen ist, daß die Reagentien überhaupt nicht in die Pflanzenzellen eindringen.

Es sind also osmotische Kräfte, die durch Turgoränderungen zu den pflanzlichen Turgor- oder Variationsbewegungen führen.

### 2.2.1. Turgorbewegungen

Allein durch Zu- oder Abnahme des Turgors verkürzen oder verlängern sich die Zellen, d. h. sie bewegen sich. Auch für die Bewegung eines Organs braucht sich lediglich der Turgor von einer Seite zu ändern. Bei der lebenswichtigen Spaltöffnungsbewegung führt die Turgorzunahme zu einer Krümmung, die Turgorabnahme zu einer Streckung der Schließzellen.

Für die Erforschung der Bewegungsphysiologie waren und sind die sichtbaren Blattbewegungen von besonderer Bedeutung. Sie werden ermöglicht durch Blattgelenke (Scharniereffekt), deren anatomischer Bau den Ablauf der Bewegungen bestimmt – unabhängig von der Reizrichtung. In diesem Fall spricht man von einer *Nastie*, die je nach dem auslösenden Reiz verschieden bezeichnet wird: *Seismonastie* (Erschütterung), *Thigmonastie* (Berührung), *Traumatonastie* (Verletzung), *Photonastie* (Licht) und *Thermonastie* (Wärme).

### 2.2.2. Der Pulvinus – Motororgan der Blattbewegungen

Nachdem *Brücke* erkannt hatte<sup>[12]</sup>, daß die Bewegung der Blattgelenke – der Pulvini (vgl. Fig. 3 und 4) – auf einer Turgoränderung beruht, wurde das Erschlaffen des vor der Bewegung stark turgeszenten ab- und adaxialen Motorgewebes durch das Austreten von Zellflüssigkeit in die Interzellularen gedeutet<sup>[13]</sup>. Der plötzliche Turgorverlust aller erregbaren Pulvinusmotorzellen verursacht eine meßbare

Verkürzung des dünnwandigen abaxialen Motorgewebes. Das wesentlich dickere adaxiale Gewebe erfährt hingegen kaum eine Längenänderung und funktioniert als Gelenkaufhängung<sup>[14]</sup> (vgl. Fig. 4).

Im Innern der Motorzellen in den Blattgelenken befinden sich eine Tannin- und eine Zentralvakuole<sup>[15]</sup>. Während der Bewegung, also der Formänderung der beiden Vakuolen, kommt es zur Wanderung von  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen<sup>[16]</sup>. Gleichzeitig werden große Mengen von  $\text{K}^{+}$ - und  $\text{Cl}^{-}$ -Ionen in die Intercellularen ausgestoßen, was ein Aktionspotential verursacht<sup>[17]</sup>. In der folgenden Rekonstitutionsphase nimmt die Tanninvakuole wieder ihre ursprüngliche sphärische Form an. Das Refraktärstadium für das Ruhepotential liegt zwischen 2 und 3 min<sup>[14]</sup>, während bis zu 20 min vergehen können, bis die Pulvini wieder ihre normale Tagesposition eingenommen haben.

Pfeffer vermutete schon 1912<sup>[18]</sup>, daß der schnelle Turgorverlust durch eine aktive Kontraktion des Protoplasten, verbunden mit einer gleichzeitigen Erhöhung der Membranpermeabilität, hervorgerufen wird. Mehrere Autoren versuchten deshalb, eine Beteiligung des ATP-ATPase-Systems an der Blattbewegung nach Art der tierischen Muskelkontraktion nachzuweisen<sup>[19]</sup>. Driessche<sup>[20]</sup> beobachtete bei Applikation von Mersalyl, einem ATPase-blockierenden Agens, an geöffneten Primärblättern ein Schließen der Fiederchen. Dies weist jedoch eher auf ein energieverbrauchendes System hin, das zur Aufrechterhaltung des Turgors und damit der geöffneten Tagesposition nötig ist.

### 2.2.3. Die Reizleitung in *Mimosa pudica* L.

Der Mechanismus der schnellen Reizleitung ist auch heute noch das umstrittenste Thema der Mimosenforschung.

Wie schon angedeutet, bestimmen Differenzen im Turgor zwischen Schließ- und Nebenzellen den Öffnungsgrad der Stomata. Man kann annehmen, daß Turgordifferenzen sich in größeren Dimensionen ausbreiten. So wurde schon vor der Jahrhundertwende vermutet<sup>[21]</sup>, daß der Stimulus in Form einer Druckänderung in einem das Phloem<sup>[\*]</sup> durchziehenden Netz von „Schlauchzellen“<sup>[22]</sup> durch die ganze Pflanze weitergegeben wird. Durch den Versuch von Macdougall<sup>[42]</sup>, der die basalen Enden abgeschnittener Mimosensprosse mit einer Druckpumpe verband und trotz plötzlicher Druckänderungen keine Reaktion beobachtete, war diese Theorie aber nicht länger zu halten.

Wie vor allem der Elektrophysiologe Bose<sup>[23]</sup> in Kalkutta – mit *M. pudica* L. und anderen sensitiven und nicht sensitiven Pflanzen experimentierend – zeigte, ist die Ausbreitung elektrischer Potentialdifferenzen eine weitere Möglichkeit der Kommunikation zwischen Zellen oder Organen. Bose fand, daß die Erregung von einem Aktionspotential begleitet wird, das schnell durch Stamm und Blattstiel läuft. So kam er zur Ansicht, daß der Stimulus in der Pflanze wie im tierischen Nervensystem weitergeleitet wird.

Die Riccasche Reizleitungstheorie eines im Saftstrom transportierten „Wundhormons“ wurde heftig angegriffen. Herbert<sup>[24]</sup> beobachtete eine Reizleitung im primären Blattstiel, obwohl er das Xylem<sup>[\*]</sup> durchtrennt hatte; der Reiz

mußte also durch das noch intakte Phloem gewandert sein.

Bereits 1908 hat Linsbauer<sup>[25]</sup> bei Veränderung von Intensität und Art des Reizes verschiedene Leitungsgeschwindigkeiten messen können, die sogar eine Größenordnung von 10–40 cm/s erreichten. Diese Werte wurden dann auch durch die elektrophysiologischen Arbeiten von Bose<sup>[23,26]</sup> und Umrath<sup>[27]</sup> bestätigt. Snow<sup>[28,29]</sup>, der die chemonastischen Reizleitungsgeschwindigkeiten mit angefärbten Mimosenextrakten bestimmte, gab Höchstwerte von 8 bis 20 cm/min an.

Houwink war wohl der erste, der versuchte, die stoffliche und die elektrische Reizleitung zu kombinieren<sup>[30]</sup>. Er fand zwei Arten von Reizleitung: einen sehr schnellen Einzelaktionsstrom, der sich in toten Gewebeteilen nicht fortsetzen kann, und einen Reizstrom mit wesentlich kleinerer Geschwindigkeit, der jedoch selbst tote Gewebezonen durchquert. Er nannte ihn „Variation“.

Sibaoka<sup>[31]</sup> bestätigte die unterschiedlichen Reizleitungsgeschwindigkeiten und gab ihnen die Bezeichnung s-wave (s=slow, einige mm/s), m-wave (m=middle, 5–40 mm/s) und eine dritte, bereits von Houwink erkannte, schneller als 60 mm/s laufende Welle, die r-wave (r=rapid). Houwink war es auch, der schließlich die Reizleitung folgendermaßen darstellte: Der im Xylemsaft transportierte Reizstoff ruft im angrenzenden Gewebe eine Antwort in Form eines Variationspotentials (s-wave) hervor. Entweder der Signalstoff selbst oder das durch ihn erzeugte Variationspotential löst ein schnelles Aktionspotential (m- oder r-wave) aus, das dem langsameren Variationspotential vorauslaufen kann.

## 3. Die Schlafbewegungen der Pflanzen

Vielleicht die wunderbarste Beobachtung in der Pflanzenphysiologie gelang 325 v. Chr. dem Admiral Alexanders des Großen, Androthenes von Thasos, auf der Bahrein-Insel Tylos: Er stellte die nyktitropischen Bewegungen an den Fiederblättern von *Tamarindus indica* L. fest (Fig. 1)<sup>[32]</sup>. Der Grieche war tief beeindruckt davon, daß sich auch Pflanzen bewegen können, und noch mehr, daß, von einem bis heute unbekannten pflanzlichen Innenleben dirigiert, die



Fig. 1. *Tamarindus indica* L. am Tag (links) und in der Nacht (rechts).

[\*] Das Phloem ist der Siebteil, das Xylem der Holzteil des Gefäßbündels.

Blattfiedern eines großen Baumes sich leise solange in der Dämmerung zusammenlegen, bis man sagen kann, der Baum schläft: καθεύδει.

Als *Androthenes*, wie schon sein Vorgänger *Archias von Pella*, das wilde, von heulender Brandung umtoste Kap Musandam mit den gefährlichen Felsinseln im Persischen Golf mit einem Dreißigruderer nicht zu umschiffen vermochte, betrachtete er dafür mit deutlich wissenschaftlichem Interesse die Pflanzenwelt einer bis dahin unbekannten Küste im Wunderland Arabiens. Sein Bericht blieb zwei Jahrtausende lang das einzige wissenschaftliche Zeugnis über diese kleine paradiesische Inselgruppe mit ihrer pflanzlichen Wunderwelt. Leider ging das Original früh verloren. Wir finden aber eine gute Abschrift in *Theophrasts Pflanzengeographie*<sup>[4]</sup>.

*Androthenes* schilderte die tagesperiodische Bewegung der Fiederblätter der Tamarinde in ihren vier Stadien so meisterhaft, daß dieses pflanzliche Bewegungsphänomen seitdem niemals mehr besser beschrieben wurde. Es ist das erste Dokument des Pflanzenschlafs, der erst einige Jahrhunderte später durch das Verhalten der Sinnpflanze *M. pudica* L. allbekannt werden sollte, als der Astronom *de Mairan* 1729 beobachtete, daß die tagesperiodischen Blattbewegungen nicht direkt dem Wechsel des Tageslichtes gehorchen.

### 3.1. Die Innere Uhr der Pflanzen

Die Sinnpflanze *M. pudica* L. schließt und öffnet ihre Fiederblätter auch dann zur gewohnten Zeit, wenn man sie für ein paar Tage, wie *de Mairan* es tat, in einen dunklen Wandschrank stellt. Nach dem Bericht von *du Fay*<sup>[33]</sup> in den Abhandlungen der Königlich Französischen Akademie der Wissenschaften zu Paris fühlt die Sensitive also die Sonne, ohne sie zu sehen. Damit war die „Innere Uhr“ der Pflanzen entdeckt. Demnach hat die regelmäßige Umdrehung unseres Erdkörpers im Laufe der Evolution sich selbst Pflanzen so mitgeteilt, daß der Tag-Nacht-Rhythmus von ihnen, nun erblich geworden, eigenständig nachvollzogen wird.

Später haben *Zinn* 1759<sup>[34]</sup> am Beispiel der Bohne und *de Candolle* 1832<sup>[35]</sup> an *Mimosa*, *Oxalis* und *Phaseolus* bestätigt, daß sich periodische Blattbewegungen auch im Dauerlicht fortsetzen können. Jetzt war das Interesse fast aller bedeutenden Pflanzenphysiologen – *Darwin*, *Dutrochet*, *Hofmeister*, *Sachs* und *Pfeffer*<sup>[8]</sup> – am Bewegungsverhalten gefiederter Blätter geweckt. Diese Forscher versuchten zu ergründen, wie die Bewegungen zustande kommen – aber auch, warum sie existieren und was ihre Periodizität verursacht.

Auch bei diesen Grundlagenforschungen waren Entdeckungen von fundamentaler Bedeutung zu erwarten. So stieß *Pfeffer* bei seinen Experimenten über die Reizbarkeit der Mimosenblätter auf eine „auffallend hohe hydrostatische Druckkraft“, was ihn veranlaßte, die physikalischen Ursachen zu ergründen, die er in seinen berühmten „Osmotischen Untersuchungen“ 1877 dargelegt hat. Schon die ersten Modelle der in keiner naturwissenschaftlichen Elementarvorlesung fehlenden Pfefferschen Zelle wurden schließlich die Grundlage für *van't Hoff's* Theorie der Lösungen.

#### 3.1.1. Circadiane Rhythmen

Durch das Studium der endogenen oder autonomen Tagesrhythmik wurde die „circadiane Rhythmik“ definierbar. *Halberg*<sup>[36]</sup> versteht darunter Rhythmen, die sich unter konstanten Bedingungen fortsetzen, vor allem bei konstanter Temperatur im Dauerlicht oder Dauerdunkel, dann aber mit Perioden von ungefähr 24 h.

Das Interesse an diesen Rhythmen hat in den letzten Jahren stark zugenommen, da die große Bedeutung der Phänomene nicht nur für die Biologie erkannt wurde. Hier sind viele biologische Beobachtungen zusammengetragen worden, wie man dem Buch<sup>[37]</sup> des Pioniers auf diesem Gebiet, *Bünning*, entnehmen kann. Die finalen Wirkstoffe der endogenen Rhythmik blieben bisher aber unerkannt (vgl. Abschnitt 4.4.1).

### 3.2. Endogene Chemonastie

Als sich *Linné* 1755 mit der periodischen Bewegung der Laubblätter beschäftigte, begnügte er sich damit, diese Erscheinung an zahlreichen Pflanzenarten zu beschreiben und sie als „Pflanzenschlaf“ zu bezeichnen. *Pfeffer* faßte die gleichen Erscheinungen 1875 unter dem Begriff „Nyktinastie“ zusammen und vermutete, daß „gerade chemische Reize eine hervorragende Rolle bei der selbstregulatorischen Lenkung des Innengetriebes, somit auch der autonomen (endogenen) Bewegung spielen“. Schon sein Lehrer *Sachs* rechnete 1863 mit einer Beteiligung „innerer Faktoren“ bei der sichtbaren pflanzlichen Rhythmik. Wir dürfen demnach immer dann von einer „endogenen Chemonastie“ sprechen, wenn eine Bewegung unbeeinflusst in ihrem Richtungsverlauf von Wirkstoffen induziert wird, die in der Pflanze selbst erzeugt werden.

Das war für uns schon vor 30 Jahren Anlaß genug, dem vermuteten endogenen Wirkstoff – später als „Leaf Movement Factor“ (LMF) bezeichnet – oder vielleicht sogar einem neuen Phytohormon nachzuspüren. Solche Wirkstoffe konnten eventuell die chemische Kraft mehrerer pflanzlicher Bewegungen sein.

#### 3.2.1. Biotest auf die Wirkstoffe der Seismo- und Nyctinastie

Zuerst versuchte *Ricca* 1916<sup>[38]</sup> durch sein Glasröhrenexperiment, Reizstoffe in *Mimosa pudica* L. nachzuweisen. Er verband die beiden Teile eines zerschnittenen Sprosses der Mimose durch ein mit einer Salzlösung oder auch mit Wasser gefülltes Glasröhrchen. Ein an einem Sproßteil vorgenommener Reiz wird dann nach *Ricca* als Reizsubstanz durch die Lösung fortgeleitet und löst im anderen Sproßteil die bekannte Bewegungsreaktion der Fiederblättchen aus.

Wir haben uns seit zehn Jahren immer wieder bemüht, dieses wegweisende Experiment von *Ricca* zu reproduzieren – jedoch ohne Erfolg. Aber wenigstens gab der Glasröhrenversuch das Vorbild für einen heute noch aktuellen Biotest auf turgoraktive Bewegungstoffe.

Man kann als Naturstoffchemiker nicht genug betonen, daß die Lösung eines Wirkstoffproblems charakteristisch durch den gewählten Biotest beeinflusst wird. Durch ihn wird – manchmal einseitig orientiert – die Natur befragt,

und die Art der Antwort wird schon allein durch die Anordnung eines bestimmten Objektes im Test vorgegeben. Darüber hinaus sind nach den Worten Dörfflings<sup>[7]</sup> „Hormone chemische Signale, deren Beantwortung durch das lebende System verschieden ausfallen kann, je nachdem in welcher Disposition es sich gerade befindet oder je nachdem wie stark das Signal ist oder aus welcher Richtung es kommt“. Bei dem von uns gewählten Biotest an einem lebenden Blatt glauben wir, die gesuchten Phytohormone noch am ehesten funktionsgerecht wie bei einer intakten Pflanze nachweisen zu können. Dabei werden zwei für die Hormonwirkung wichtige Kriterien – Transport zum Zielorgan und sichtbare Auslösung des physiologischen Effektes am Zielorgan – verbunden.

Stellt man ein von einer Mimosenpflanze abgetrenntes und später regeneriertes Blatt in eine vermeintliche Wirkstofflösung (Fig. 2), so bringt der Saftstrom, mehr oder

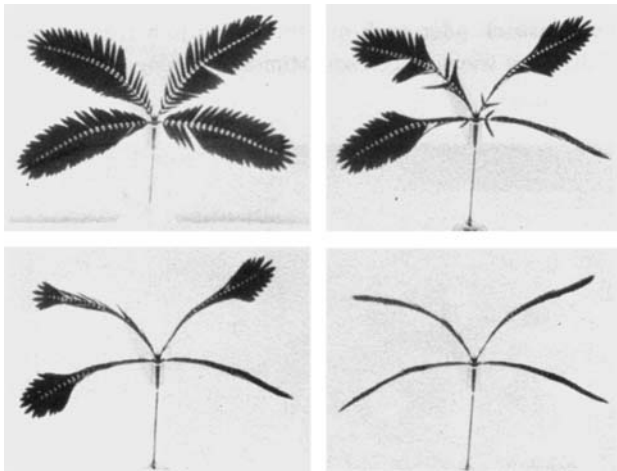


Fig. 2. Biotest zur Detektion von turgoraktiven Phytohormonen. Der gesuchte Wirkstoff befindet sich in einer kleinen Glasvase und wird vom Stengel eines Fiederblattes der *M. pudica* L. aufgesaugt. Nach kurzer Zeit legen sich die Fiederchen aneinander.

minder durch die Außentemperatur und die Luftfeuchtigkeit beeinflusst, das Phytohormon zum Wirkungsort, d. h. zu den Pulvini. Hier (Fig. 3) reagieren die Biomembranen so stark, daß durch sichtbare Turgoränderungen die Fiederchen sich paarweise schnell zusammenlegen, bis das ganze Blatt die typische Reizstellung eingenommen hat.

Neben den tertiären werden auch die primären Pulvini durch diese Substanzen gereizt. Die Reaktion der Primär-

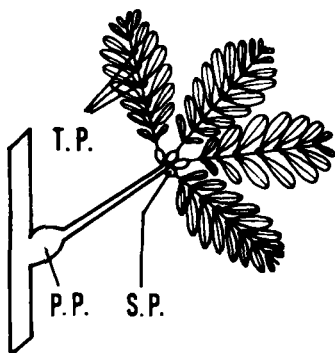


Fig. 3. Schematische Zeichnung eines Mimosenblattes am Hauptsproß, primärer (P.P.), sekundärer (S.P.) und tertiärer Pulvinus (T.P.).

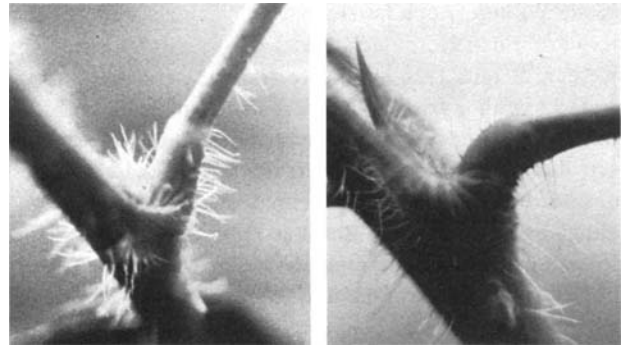


Fig. 4. Primärer Pulvinus am Mimosenstengel, links vor und rechts nach dem Reiz.



Fig. 5. Testsituation mit einem Mimosenproß.

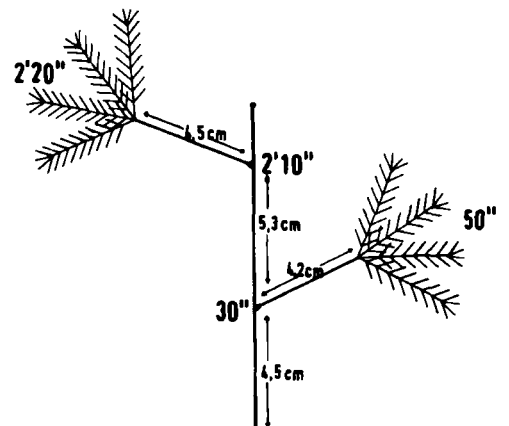


Fig. 6. Reizleitungsgeschwindigkeit am beblätterten Sproß von *M. pudica* L. nach einem chemonastischen Reiz.

gelenke erkennt man dabei am Sinken des Blattstiels (Fig. 4). Wir beobachteten außerdem, daß die Pulvini meist entsprechend ihrer Position und dem akropetalen Fortschreiten des chemonastischen Stimulus nacheinander reagieren (vgl. Fig. 5 und 6). Die Verdünnung, in der die reizauslö-

sende Wirkung noch feststellbar ist, kann als weiteres Kriterium für den Hormoncharakter der Reizstoffe angesehen werden. Bereits 1936 berichtete *Fitting*<sup>[39]</sup>, daß der wäßrige Extrakt von 1 g frischen Mimosenblättern, gelöst in 500 g, unter optimalen Bedingungen sogar noch in 5000 g Wasser, die spezifische Mimosenreaktion im Fiederblatt-Test auslöst. Demnach sind die beim Test erkennbaren Bewegungen keinesfalls das Resultat einer Alles-oder-Nichts-Reaktion; schon *Fitting* registrierte eine verwertbare Beziehung zwischen Reizstärke und Reizerfolg. Vielmehr haben wir bei den von uns beobachteten Bewegungsreaktionen eine quantitative Beziehung zwischen Reiz- und Reaktionsgröße nachgewiesen. Die von *Sibaoka*<sup>[40]</sup> gefundene hyperbolische Abhängigkeit der Reaktionszeit von der Konzentration eines Mimosenextraktes konnten wir durch eine Dosis-Wirkungs-Kurve (Fig. 7) bestätigen und erfolgreich

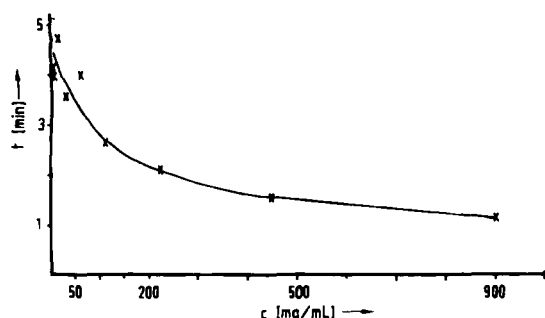


Fig. 7. Dosis-Wirkungs-Kurve eines Rohextraktes aus *M. pudica* L.  $t$  = Reaktionszeit,  $c$  = Konzentration.

auf die Fraktions- und Anreicherungskontrolle bei der Naturstoffisolierung anwenden. Die Expositionszeit der Fiederblätter beträgt oft viele Minuten, so daß die registrierte Kurve nach dem Reizmengengesetz nicht nur die Intensität des Reizes, sondern auch die Einwirkungsdauer widerspiegelt (Reizmenge = Intensität  $\times$  Zeit)<sup>[41]</sup>.

### 3.2.2. Die ersten Reizstoffe aus *M. pudica* L.

Es war *Umrath*<sup>[27]</sup>, der zuerst darauf hinwies, daß in mehreren Arten der Mimosaceae Wirkstoffe der gleichen chemischen Verbindungsklasse vorkommen. *Fitting*<sup>[43]</sup> testete mehr als tausend Substanzen bezüglich ihrer chemonastischen Wirksamkeit an der Sinnpflanze. Sein wichtigstes Ergebnis war, daß einige Aminosäuren und Anthrachinonderivate bis zu einer Konzentration von  $10^{-3}$  bis  $10^{-4}$  mol/L reizauslösend wirken, während ein Mimosenextrakt noch bei einer Verdünnung von 1:5000 aktiv ist.

Trotz umfangreicher Reinigungsversuche war das Ergebnis von *Fitting*<sup>[39]</sup> sowie von *Soltys* und *Umrath* et al.<sup>[44]</sup> recht bescheiden: Der gesuchte Reizstoff mußte eine „vielleicht stickstoffhaltige, wahrscheinlich einbasische Oxy-säure vom Molekulargewicht zwischen 300 und 500“ sein. Resigniert stellt *Fitting* fest: „Die weiteren Bemühungen, das Mimosenhormon rein zu gewinnen, müssen nunmehr m. E. von Chemikern übernommen werden, die allein die dazu offenbar erforderlichen modernen Trennmethoden hinreichend beherrschen und über die entsprechenden Hilfsmittel verfügen“<sup>[39]</sup>.

Viele Jahre sind seitdem vergangen, und erst 1980 war es soweit, daß man mit der hochentwickelten Tsweettschen Säulenchromatographie die gesuchten Phytohormone rein isolieren und mit der modernen instrumentellen Analytik strukturell aufklären konnte.

## 4. Blattbewegungsstoffe (Leaf Movement Factors, LMFs)

Immer wenn eine Pflanze die oben geschilderte „Schlafstellung“ ihrer gefiederten Blätter zeigt und diese durch Blattgelenke mit dem Stengel verbunden sind, kann man sicher sein, daß der Blattextrakt im beschriebenen Biotest chemonastisch aktiv ist. Das ist besonders der Fall bei Akazien, auch wenn sie selbst nur nyctinastisch und gar nicht seismonastisch reagieren.

*Acacia karroo* aus Südafrika ist nicht sensitiv, aber auch sie faltet ihre Fiederchen paarweise zusammen, wenn sie nyctinastisch oder auch nur thermonastisch reagiert, und sieht dann wie eine gereizte Mimose aus (Fig. 8).

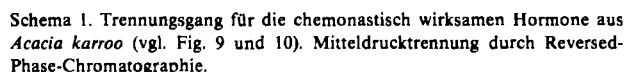


Fig. 8. *A. karroo*; die Fiederblätter eines Zweiges sind zum Teil (links) thermonastisch gereizt (Stellenbosch, Südafrika).

Nachdem wir uns mehrmals überzeugt hatten, daß die Mimosenhormone auch im Extrakt von *A. karroo* vorkommen<sup>[45,46]</sup> – und wahrscheinlich in wesentlich höherer Konzentration als in der Mimose – arbeiteten wir einen Trennungsgang aus, der zu reinen Wirkstoffen führen mußte (vgl. Schema 1)<sup>[46]</sup>.

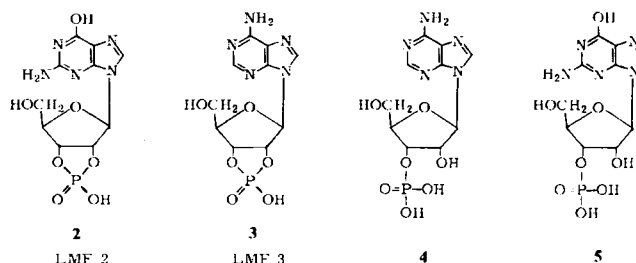
Das Ergebnis des vielstufigen und aufwendigen Trennungsgangs bestätigt, daß das komplexe Bewegungsgeschehen auch bei Pflanzen durch eine Reizkette mit unterschiedlichen Wirkstoffen hervorgerufen wird. Bei der Aufarbeitung des Rohextraktes aus *A. karroo* erhielten wir fünf nahezu reine und aktive Fraktionen (I bis V). Chromatographisch konnten daraus hochreine, nur bedingt aktive Faktoren neben trotz hoher Reinheit immer noch hochaktiven Faktoren (K-PLMF 1 und 2) gewonnen werden.

Auf den zuerst aus *M. pudica* L. isolierten Leaf Movement Factor (M-LMF 1) 1 und seine Synthese<sup>[47,48]</sup> soll hier nur hingewiesen werden, da wir immer noch nicht seine Stellung in einer vermuteten Reizkette angeben können und obwohl wir ihn wieder als K-LMF 1 aus *A. karroo* isoliert haben.



Beim Trennungsgang des *A.-karroo*-Extraktes isolierten wir aus einer hochaktiven Fraktion (vgl. Schema 1) die Reinsubstanzen K-LMF 2 und 3. Allein schon aufgrund ihrer <sup>1</sup>H-NMR-Spektren mußte es sich dabei um die cyclischen Nucleotide der *M. pudica* L. handeln.

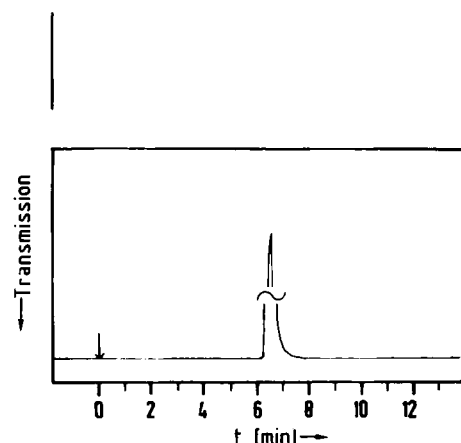
Durch eine erweiterte und gründliche Analyse aller Bewegungsfaktoren, also auch der Cofaktoren, wurden in dem für die beschriebenen Nucleotide typischen Fraktionsbereich (HPLC) zwei weitere Nucleotide erkannt, die nach den UV-, IR- und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren zu schließen 3'-Adenosinmonophosphat **4** und 3'-Guanosinmonophosphat **5** sein mußten (vgl. Tabelle 1).



**Tabelle 1.** Vergleich der Retentionszeiten (HPLC) der Nucleotide aus *M. pudica* L. und *A. karroo*. Säule: 25×0.8 cm, Nucleosil C-18, 5 µm, 1 mM CH<sub>3</sub>COOH, 165 bar, 5 mL/min. UV: λ=254 nm.

Nucleotide	authent. Substanzen <i>t<sub>r</sub></i> [min]	<i>M. pudica</i>	<i>A. karroo</i>
3 2',3'-cAMP	10.3	10.4	10.3
4 3'-AMP	8.6	8.7	8.7
2 2',3'-cGMP	4.25	4.3	4.3
5 3'-GMP	3.6	3.65	3.6

Die eben erwähnten Komponenten eines Wirkstoffbuketts der nyctinastisch reagierenden afrikanischen *A. karroo* flankieren Faktoren, die auch in reinsten Form chemonastisch wirksam sind. Wir haben sie als Periodic Leaf Movement Factors (PLMF) bezeichnet, um damit auch in dieser Nomenklatur zum Ausdruck zu bringen, daß sie die endogenen Faktoren der tagesperiodischen Blattbewegun-



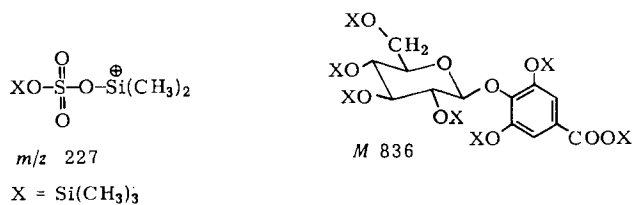
**Fig. 9.** HPLC-Diagramm von K-PLMF 1 auf Nucleosil C-18, 5  $\mu$ m, Säule: 25  $\times$  0.8 cm, 1 mm CH<sub>3</sub>COOH, 165 bar, 5 mL/min. Ordinate: Transmission bei  $\lambda$  = 210 nm.

gen sind – einer nicht durch Berührung oder Erschütterung reizbaren Pflanze.

Wie in Schema 1 dargestellt, führten die durch Verteilungschromatographie erhaltenen Fraktionen I bis V durch eine weitere Trennung an Mitteldrucksäulen mit Reversed-Phase-Materialien zu K-PLMF 1 und 2 in fast reiner Form. Ohne jeglichen chemischen „Untergrund“ gewinnt man jedoch z.B. K-PLMF 1 erst durch HPLC an C-18-alkyliertem Silicagel (vgl. Fig. 9).

#### 4.2.1. Strukturanalyse von K-PLMF 1 und 2

Erste Strukturhinweise brachte das UV-Absorptionspektrum, das für ein Gallussäurederivat sprach. Die Ana-



Eine erweiterte massenspektrometrische Analyse des Trimethylsilylderivats von K-PLMF 1 ergab den gewünschten tieferen Einblick in seine Struktur (vgl. Fig. 10). Dabei war die Verdrängung des organischen Sulfates durch das Derivatisierungsmittel besonders aufschlußreich. Das Fragment  $m/z \ 227.0229$  (Abweichung 0.8 mmu) enthält eine komplette Sulfatgruppe. In diesem Zusam-

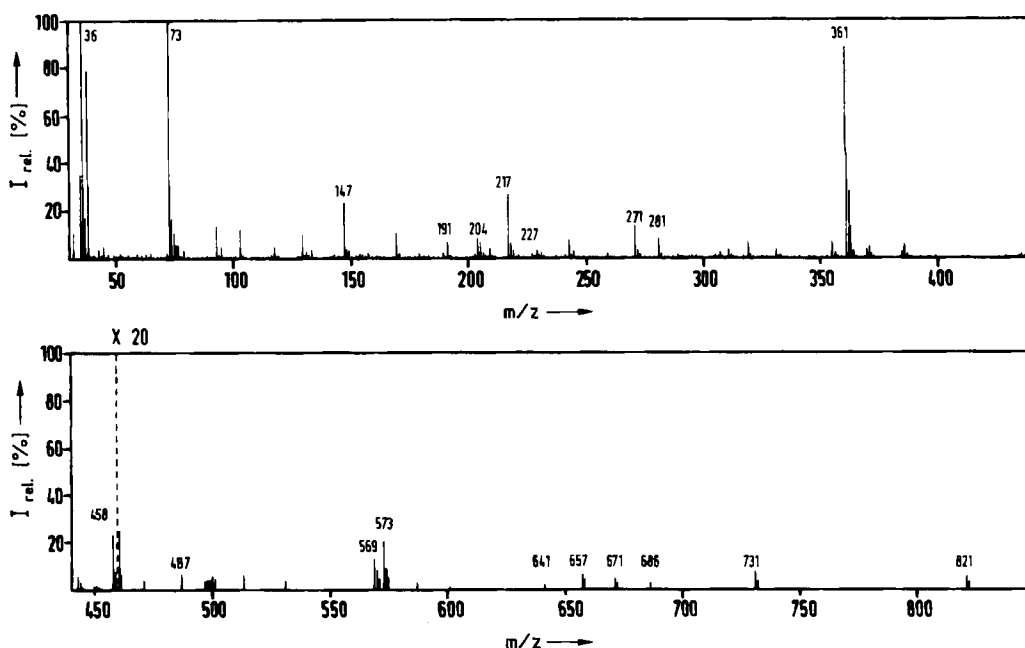


Fig. 10. EI-Massenspektrum von persilyliertem K-PLMF 1 über Direkteinlaß.

lyse kaum sichtbarer Mengen des Wirkstoffes mit einem hochauflösenden Massenspektrometer bestätigte die Anwesenheit von Gallussäure durch die  $m/z$ -Werte 79, 107, 125, 126, 153 und 170. Von besonderer Bedeutung war jedoch das Fragment  $m/z \ 63.9609$  – das dem  $\text{SO}_2^+$ -Ion entspricht –, da hiermit neben Glucose und dem genannten Aglykon erstmals eine  $\text{SO}_2$ -Gruppe im Wirkstoffmolekül nachgewiesen worden ist (vgl. Tabelle 2).

Tabelle 2. Massenspektrometrie von K-PLMF 1. Direkteinlaß, Proben temperatur  $300^\circ\text{C}$ , hochauflösendes Massenspektrometer ZAB 2F.

$m/z$	genaue Masse	elementare Zusammensetzung	Abweichung (mmu)
64	63.9609	$\text{SO}_2$	+1.0
79	79.0178	$\text{C}_5\text{H}_5\text{O}$	+0.6
80	80.0266	$\text{C}_5\text{H}_4\text{O}$	-0.4
95	95.0105	$\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_2$	+2.8
97	97.0276	$\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_2$	+1.3
107	107.0131	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2$	+0.2
108	108.0219	$\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$	-0.8
110	110.0371	$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$	-0.3
125	125.0242	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3$	-0.3
126	126.0337	$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3$	-2.0
153	153.0199	$\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_4$	-1.1
170	170.0197	$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_5$	+1.8

menhang interessiert besonders das Fragment  $m/z \ 573.2371$  ( $\text{C}_{24}\text{H}_{45}\text{O}_7\text{Si}_4$ ), da es auf eine freie Carboxygruppe im Molekül hinweist.

Entsprechend dem massenspektrometrischen Befund zeigt das IR-Spektrum von K-PLMF 1 eine Bande bei  $1284 \text{ cm}^{-1}$  für eine  $\text{S}=\text{O}$ -Streckschwingung und eine bei  $818$

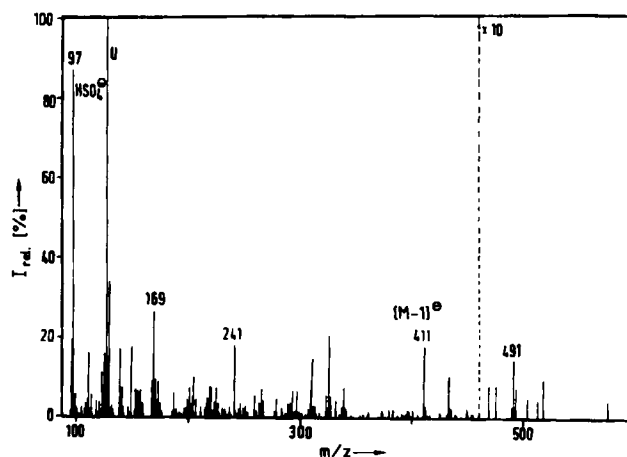
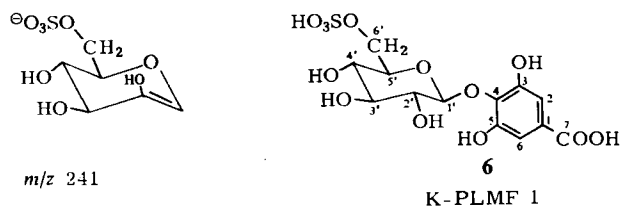


Fig. 11. FAB-Massenspektrum von K-PLMF 1, erzeugt mit negativen Ionen.



$\text{cm}^{-1}$  ( $\gamma\text{C}-\text{O}-\text{S}$ ), die für Sulfate primärer Alkohole charakteristisch ist. Damit hatten wir den Hinweis auf ein Zuckersulfat, das jedoch erst durch die massenspektrometrische Methode FAB (fast atom bombardment) mit negativen Ionen nachgewiesen wurde<sup>[50]</sup>. Das Schlüsselfragment  $m/z$  411 (Fig. 11) weist auf das vermutete Sulfat eines Gallussäureglucosids,  $m/z$  241 auf den Glucosesulfatrest und  $m/z$  169 auf Gallussäure hin. Solche Fragmente fehlen im FAB-Spektrum einer Mischung aus Glucose und Kaliumhydrogensulfat.



Die Struktur einer 4-*O*-(6-*O*-Sulfo- $\beta$ -D-glucopyranosyl)gallussäure 6 für K-PLMF 1 konnte  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopisch vollends bestätigt werden (Fig. 12). Es ist bekannt, daß vor allem die Tieffeldverschiebung des  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signals von C-6' um etwa  $\Delta\delta=6$  eindeutig auf die Veresterung der primären Alkoholgruppe der Glucose hinweist. Wir erwarteten deswegen das entsprechende Signal von K-PLMF 1 zwischen  $\delta=68$  und  $70$ . Damit übereinstimmend fanden wir im Off-Resonanzspektrum ein Triplett bei  $\delta=69.4$ .

Durch diese Befunde war auch die Strukturaufklärung von K-PLMF 2 vorgezeichnet<sup>[51]</sup>. Schon sein IR-Spektrum war dem von K-PLMF 1 ziemlich ähnlich. Auch wurden im Hydrolysat beider Bewegungsfaktoren gaschromatographisch Gallussäure und Glucose nachgewiesen. Wie bei K-PLMF 1 gelang es bei K-PLMF 2, das Sulfat nach Hydrolyse mit 2N Salzsäure als Bariumsulfat in Substanz zu fassen und durch das Debye-Scherrer-Diagramm zu identifizieren.

Den ersten Hinweis, daß K-PLMF 2 zwei Sulfatgruppen enthalten könnte, brachten Verteilungs- und Hochdruck-flüssigkeitschromatographie, nach denen K-PLMF 2 viel

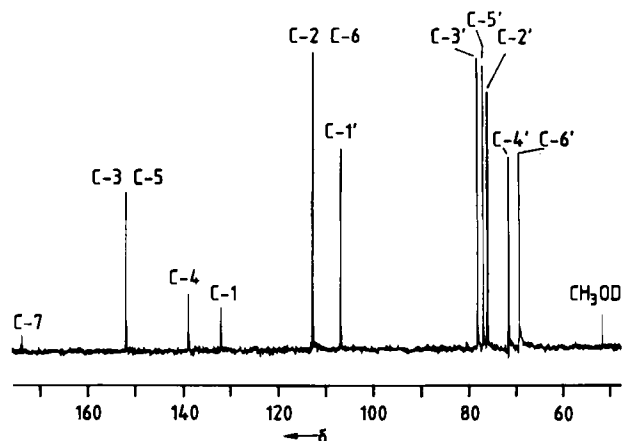
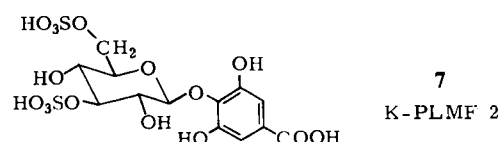


Fig. 12. 75.46 MHz- $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von K-PLMF 1 in  $\text{D}_2\text{O}$  (480 000 scans); Technik: Breitbandenkopplung; Referenzsignal:  $\text{CH}_3\text{OD}$ .

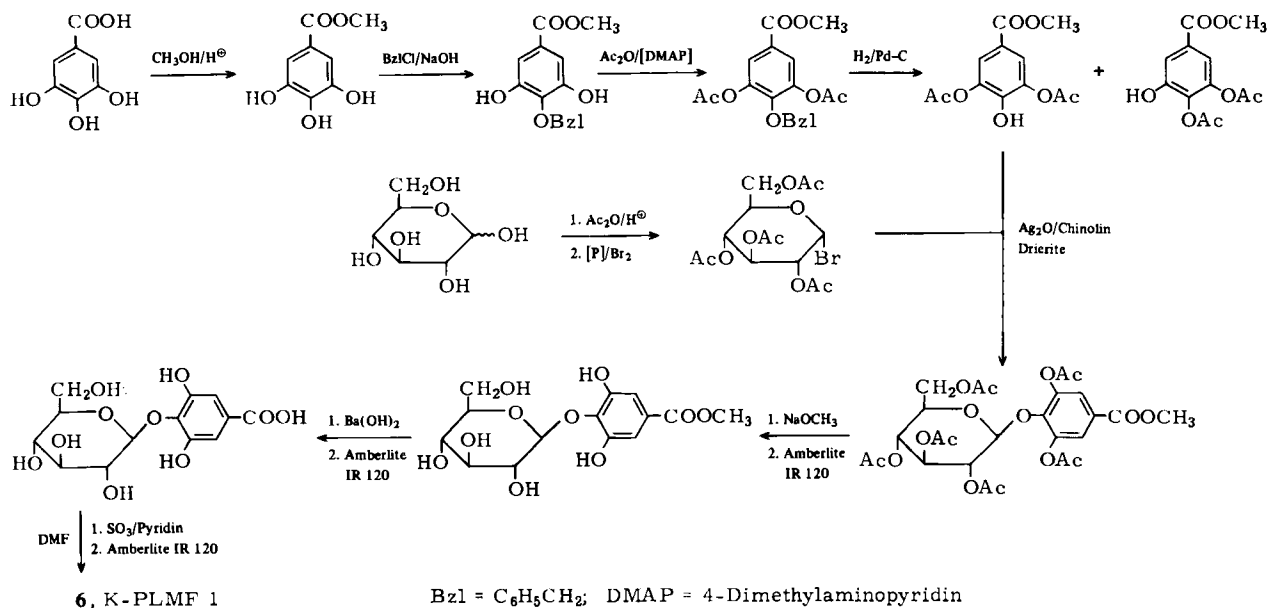
stärker polar als K-PLMF 1 zu sein schien. Die hochaufgelösten Massenspektren von silyliertem K-PLMF 2 zeigen alle Ionen, die der silylierten 4-*O*-Glucosylgallussäure entsprechen. Aber erst das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum bestätigte, daß die Hydroxygruppen am C-6' und C-3' mit je einer Sulfatgruppe verestert sind und K-PLMF 2 somit die Struktur 7 zukommt.



#### 4.2.2. Synthese und biologische Wirkung von K-PLMF 1

Nicht nur als letzter Strukturbeweis war die Synthese von K-PLMF 1 wichtig; mit dem synthetischen Wirkstoff wollten wir auch die biologische Wirkung überprüfen. Zugleich aber sollte der Syntheseweg als Vorbild für die Herstellung ähnlicher Verbindungen dienen, um Struktur-Wirkungs-Beziehungen erforschen zu können.

Wir haben Gallussäure als 3,5-Di-*O*-acetyl-gallussäuremethylester, der in einer vierstufigen Reaktionsfolge herge-



stellt worden war, glucosidiert. Dabei wurde das geschützte Aglykon in einer „klassischen“ Koenigs-Knorr-Reaktion mit 2,3,4,6-Tetra-*O*-acetyl- $\alpha$ -D-glucopyranosylbromid, Silberoxid und Chinolin zum peracetylierten Glucosylgallussäuremethylester umgesetzt. Nach Abspaltung der Acetylgruppen und Verseifen der Estergruppe liegt freie 4-*O*-( $\beta$ -D-Glucopyranosyl)gallussäure vor, die mit dem  $\text{SO}_3$ /Pyridin-Komplex zum Sulfat umgesetzt wird. Die Sulfatierung am ungeschützten Glucosid zum 6'-Sulfat wird durch die erhöhte Reaktivität der primären 6'-OH-Gruppe gegenüber den restlichen sekundären OH-Gruppen ermöglicht.

Damit ist zum ersten Mal ein natürlicher Blattbewegungsfaktor von *Milde* im Laboratorium hergestellt worden<sup>[52]</sup>. Nicht nur alle spektroskopischen, sondern auch die biologischen Eigenschaften des Syntheseproduktes stimmen mit denen des Naturstoffs hervorragend überein. So erhielten wir im Biotest (vgl. Fig. 2) dieselbe Dosis-Wirkungs-Kurve (vgl. Fig. 7), wie wir sie für den Rohextrakt der Sinnpflanze ermittelt hatten. Auch das synthetisierte 6'-Sulfat 6 zeigte noch in einer Konzentration von  $2 \cdot 10^{-7}$  mol/L die beschriebene Blattbewegungsreaktion.

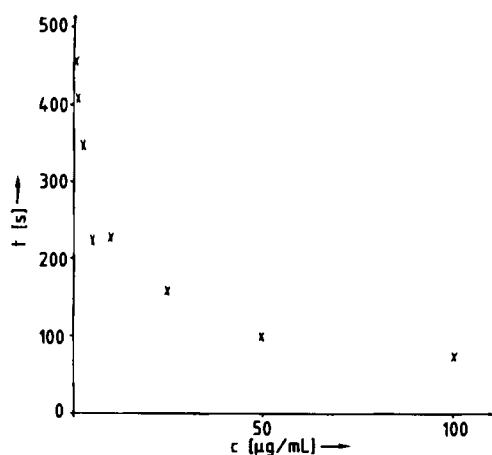


Fig. 13. Dosis-Wirkungs-Kurve von synthetischem K-PLMF 1 6; vgl. Fig. 7.

### 4.3. Nachweis von LMFs in mehreren Pflanzenfamilien

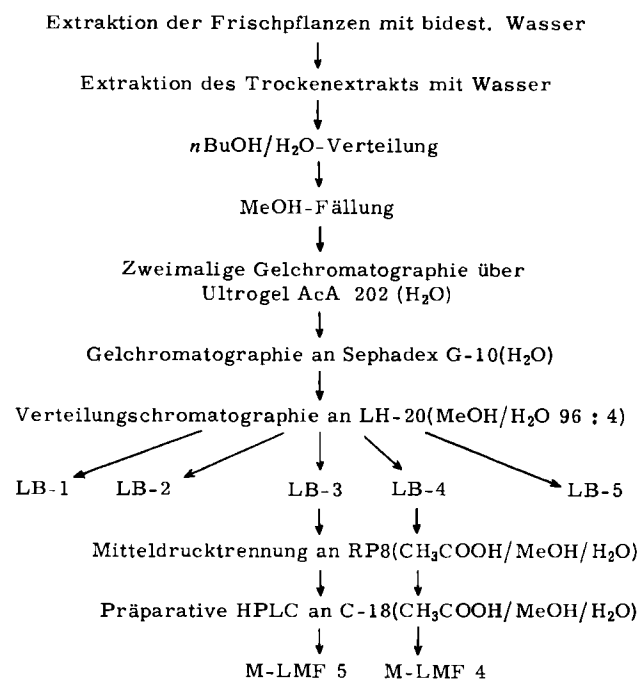
Trotz der intensiven Bearbeitung der nicht sensitiven *A. karroo* blieb die Sinnpflanze *M. pudica* L. weiterhin ein wichtiger Gegenstand unserer Forschungen über das Bewegungsvermögen der Pflanzen.

#### 4.3.1. LMFs aus *M. pudica* L.

Durch einen unvermeidlich langen, trotzdem noch rationalen Trennungsgang (Schema 2) isolierten wir aus 23 kg frischen Mimosen unserer Plantage am Hainsbachweg in Heidelberg 0.8 mg einer Verbindung, die auch in reiner Form eine beachtliche nastische Wirksamkeit zeigte<sup>[53]</sup>. Nach den chromatographischen und spektroskopischen Vorproben war es sehr wahrscheinlich, daß der Mimosenwirkstoff identisch mit 6 ist, dem aus *Acacia karroo* isolierten K-PLMF 1. Endgültig bewiesen wurde die Struktur durch eine NMR-spektroskopische Analyse.

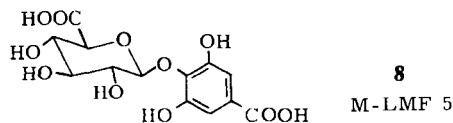
Neben 4-*O*-(6-*O*-Sulfo- $\beta$ -D-glucopyranosyl)gallussäure 6 (M-LMF 4) enthält der Extrakt von *M. pudica* einen weiteren, M-LMF 5 genannten Bewegungsfaktor<sup>[1,54]</sup>. Bereits UV- und  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopische Voruntersuchungen an kleinen Mengen zeigten eine große Ähnlichkeit im Aren- und Zuckerteil der beiden Mimosenhormone. Deutliche Polaritätsunterschiede und chemische Unterschiede konnten wir jedoch bei DC- und HPLC-Vergleichen feststellen. M-LMF 5 mußte im Zuckerteil eine saure Gruppe enthalten, deren  $\text{pK}_s$ -Wert etwa dem der Essigsäure entspricht.

Entscheidend für den Strukturvorschlag des neuen Leaf Movement Factors aus der Sinnpflanze waren die NMR-spektroskopischen Daten. Durch die  $^{13}\text{C}$ -Resonanzen bei  $\delta = 175.7$  (C-6') und  $172.3$  (C-7) werden die Säuregruppen des Moleküls nachgewiesen. Beide mußten frei vorliegen, da im Dikaliumsalz starke Tieffeldverschiebungen auftraten. Die Signale zwischen  $\delta = 110$  und  $160$  konnten wir den Ringatomen der Gallussäure zuordnen. Das Signal bei  $\delta = 106.8$  ist für C-1' einer  $\beta$ -D-glucosidisch gebundenen Pyranose charakteristisch. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum weist das Singulett von H-2,6 bei  $\delta = 7.07$  auf eine symmetrische Substitution des Aglykons hin. Die große Kopplungskonstante von  $J_{1,2} = 7.5$  Hz im Anomerendublett bestätigt die  $\beta$ -Pyranoseform, die chemische Verschiebung von H-1' ( $\delta = 5.08$ ) die 1'-glucosidische Bindung. Abgesetzt vom

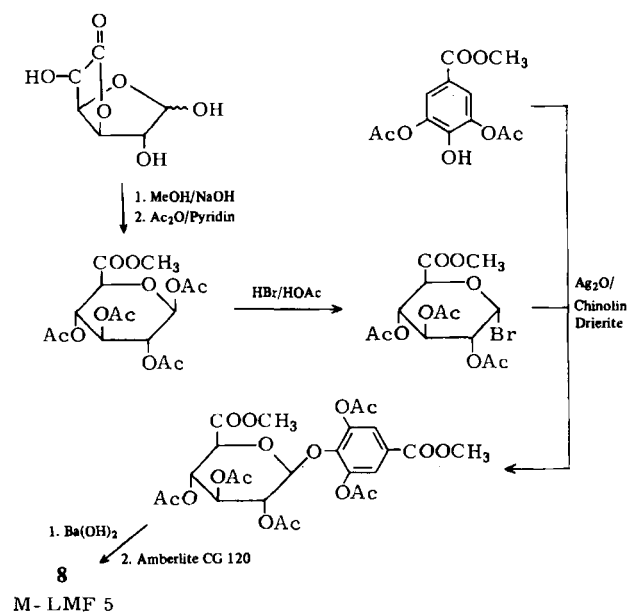


Schema 2. Isolierung der LMF aus *M. pudica* L. Mitteldrucktrennung durch Reversed-Phase-Chromatographie an Merck Lichrorep RP8, HPLC-Trennung an Polyosil C-18,5  $\mu\text{m}$ .

Multipllett dreier Protonen ( $\delta = 3.69$ ) erscheint bei  $\delta = 3.97$  das für Hexuronsäuren typische Dublett von H-5' ( $J_{4,5} = 8.5$  Hz). Da auch dieses Signal durch diaxiale Kopplung aufgespalten wird, mußte im M-LMF 5 die  $\beta$ -D-Glucuronsäure 1'-glucosidisch mit der 4-OH-Gruppe der Gallussäure verknüpft sein.



Die von uns durch eine modifizierte Koenigs-Knorr-Reaktion<sup>[1]</sup> synthetisierte 4-O-(β-D-Glucopyranuronyl)gallus-säure **8** stimmt in allen chromatographischen und spektroskopischen Eigenschaften mit natürlichem M-LMF 5 überein. Die in der Mimose nur in hormonellen Mengen vorkommende Verbindung löst die spezifische Reizreaktion noch in einer Konzentration von  $3 \times 10^{-6}$  mol/L aus und ist somit ein weiterer, niedermolekularer Leaf Movement Factor.



M-LMF 5 **8** ist den LMFs K-PLMF 1 und 2 (**6** bzw. **7**) nur scheinbar ähnlich; das chemische und biologische Verhalten des Wirkstoffs **8** wird dadurch geprägt, daß die Carboxyfunktion in C-6'-Position wesentlich schwächer sauer als die Schwefelsäureesterfunktion ist. Man darf gespannt sein, ob diese zweite natürliche Strukturvariation der Blattbewegungsstoffe auch in anderen Pflanzen vorkommt oder auf *M. pudica* L. beschränkt bleibt.

#### 4.3.2. Ein LMF aus einer Malvaceae

Nicht erst nachdem wir den ersten biologisch stark wirksamen Leaf Movement Factor aus *A. karroo* isoliert, strukturell aufgeklärt und synthetisiert hatten, fragten wir uns, ob nicht auch andere ortsgebundene, höher organisierte Pflanzen, die nyctinastisch reagieren, über den gleichen oder einen chemisch ähnlichen Wirkstoff verfügen. So beobachtet man sogar schon um die Mittagszeit, wie die Blätter von *Abutilon grandiflorum* sich zusammenlegen und ihre Stiele nach unten senken (Fig. 14).

Wir waren aber doch erstaunt darüber, auch aus dieser Blütenpflanze aus der Familie der Malvaceae K-PLMF 1 isolieren<sup>[55]</sup> zu können, aber nicht überrascht, ihn auch in Pflanzen der Familie der Fabaceae zu finden (Tabelle 3).



Fig. 14. *Abutilon grandiflorum* in der Mittagshitze am Hainsbachweg in Heidelberg.

Tabelle 3. Vorkommen von K-PLMF 1 in Fabaceae, Oxalidaceae und Malvaceae; *t* = Reaktionszeit eines Extraktes. K-PLMF 1 **6** ist identisch mit M-LMF 4 und mit S-PLMF 1 (siehe Abschnitt 4.3.3).

Pflanze	<i>t</i> [s]	K-PLMF 1	Lit.
<i>Mimosa pudica</i> L.	25	+	[54]
<i>Acacia karroo</i>	30	+	[51]
<i>Acacia dealbata</i>	40	+	[68]
<i>Albizia julibrissin</i>	50	+	[58]
<i>Gleditsia triacanthos</i>	60	+	[69]
<i>Robinia pseudacacia</i>	60	+	[70]
<i>Oxalis acetosella</i>	50	?	[67]
<i>Oxalis stricta</i>	40	+	[56]
<i>Oxalis deppei</i>	40	+	[67]
<i>Abutilon grandiflorum</i>	25	+	[55]

#### 4.3.3. LMFs der Oxalidaceae

Seit *Plinius'* Zeiten weiß man, daß sich auch Oxalisarten nyctinastisch verhalten und unter Umständen sogar thigmonastisch oder auch seimonastisch reagieren. Das beobachtet man besonders schön bei *Oxalis deppei*, dem Glücksklee, der nicht nur nachts, sondern auch im vollen Sonnenschein seine vier Fiederblätter regenschirmartig zusammenfaltet (Fig. 15). Die ersten Suchaktionen nach



Fig. 15. *Oxalis deppei* um 16.07 (links) und 21.14 Uhr MEZ (rechts) am 11. Juli 1982.

LMF in den Pflanzen dieser von den Fabaceae ziemlich verschiedenen Familie haben ergeben, daß auch hier die chemische Grundlage der nyctinastischen Bewegung mindestens mit den bekannten Faktoren verwandte Verbindungen sind.

So verwundert es nicht, daß wir aus *Oxalis stricta*, dem aufrechten Sauerklee, einen S-PLMF 1 isoliert haben, der mit K-PLMF 1 identisch ist<sup>[56]</sup>. Ein zweiter Faktor, S-PLMF 2, der nach dem üblichen Anreicherungsverfahren gefaßt werden konnte, zeigte im Biotest die bekannte Blattbewegungsreaktion und war nach den spektroskopischen Vorproben zu schließen chemisch ebenfalls mit den beschriebenen LMFs verwandt (vgl. auch Tabelle 4).

Tabelle 4. Vergleich der Retentionszeiten (HPLC) diverser PLMFs. Säule: 25 × 0.8 cm Nucleosil C-18, 5 µm, Detektion: λ = 210 nm; System I: 20% CH<sub>3</sub>OH/0.05% CH<sub>3</sub>COOH; 3 mL/min; System II: 1 mM CH<sub>3</sub>COOH; 5 mL/min.

		<i>t<sub>r</sub></i> [min] System I	<i>t<sub>r</sub></i> [min] System II
6	S-PLMF 1	15.1	5.8
6	K-PLMF 1	15.3	5.9
9	S-PLMF 2	11.9	4.3
7	K-PLMF 2	42.2	3.1

Durch GC-MS-Untersuchungen des silylierten Hydrolyats fanden wir nicht die Gallussäure als Aglykon von S-PLMF 2, sondern die um eine Hydroxygruppe ärmere Protocatechusäure. Auch Glucose wurde als Baustein von S-PLMF 2 nachgewiesen. Wie bei den anderen LMFs ist die Gesamtstruktur von S-PLMF 2 NMR-spektroskopisch ermittelt worden (vgl. Fig. 16). Man erkennt im Tieffeldteil typische Kopplungsmuster eines 1,3,4-substituierten Arens: zwei Dubletts und das Dublett vom Dublett. Die Aufspaltung des H-5-Signals bei δ = 7.2 (*J* = 8.1 Hz) kommt durch die *o*-Kopplung mit H-6 zustande. Dieses wiederum koppelt zusätzlich mit dem *m*-ständigen H-2 (*J* = 2.0 Hz). Da die Methylprotonen des Glucopyranosids eine signifikante Tieffeldverschiebung um etwa Δδ = 0.5 im Vergleich zu unsubstituierten Glucosiden erfahren haben, mußte auf einen elektronenziehenden Substituenten an C-6' geschlossen werden. Nach Literaturdaten und unseren protonenresonanzspektroskopischen Befunden über die bereits identifizierten LMFs, vor allem K-PLMF 1, konnte es sich bei der polaren Gruppe um einen Sulfatester handeln. Den endgültigen Beweis dafür brachte auch das <sup>13</sup>C-NMR-

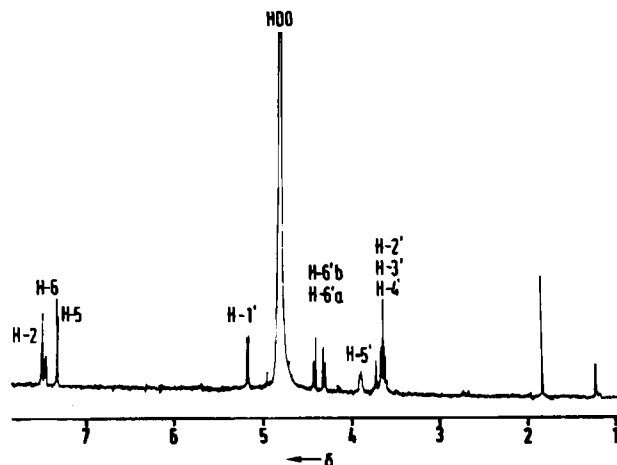
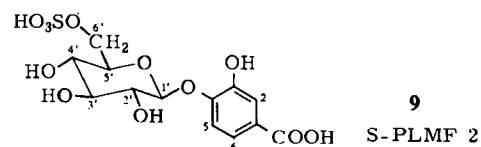


Fig. 16. 500 MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von S-PLMF 2 in D<sub>2</sub>O (500 scans), Referenzsignal: H<sub>2</sub>O, δ = 4.77.

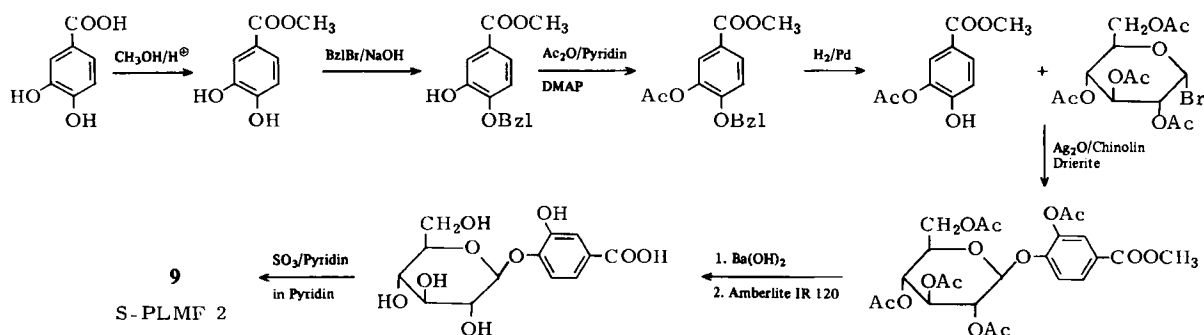
Spektrum nicht, da für alle analytischen und spektroskopischen Untersuchungen insgesamt nicht mehr als 0.8 mg Wirkstoff zur Verfügung standen. So war auch hier wieder einmal die Synthese strukturbeweisend, deren Endprodukt 4-*O*-(6-*O*-Sulfo-β-D-glucopyranosyl)protocatechusäure **9** spektroskopisch und im Biotest mit dem Naturstoff vollkommen übereinstimmte<sup>[56]</sup>.



Diese Strukturvariante zum K-PLMF 1 erwies sich in einer Konzentration von 0.001 bis 0.005 mg/L im biologischen Test (Fig. 2) als spezifisch aktiv; offensichtlich führt das Fehlen einer Hydroxygruppe im Aglykon von **9** zur Verringerung der Aktivität um mehr als den Faktor 10.

#### 4.4. Phänomenorientierte Betrachtung der LMFs

Durch das Studium der tagesperiodischen Blattbewegungen hat man die circadiane Rhythmik der Pflanzen entdeckt<sup>[57]</sup>. Die Bewegungen werden durch Änderung der



turgeszenten Spannung in dem aus Parenchymzellen aufgebauten Gewebe der Bewegungsorgane hervorgerufen. Wir dürfen annehmen, daß die Turgoränderung die Konsequenz von Änderungen der Wasserpermeabilität von Plasmagrenzschichten ist, verursacht durch turgoraktive endogene Faktoren, die Leaf Movement Factors.

#### 4.4.1. PLMFs als finale Wirkstoffe der „circadianen Rhythmik“ von *Albizia lophanta*

An den Fiederblättern von *A. lophanta*, deren tagesperiodische Bewegungen durch Figur 17 veranschaulicht wer-



Fig. 17. Fiederblatt von *A. lophanta*, aufgenommen um 19.23 (oben), 21.53 (Mitte) und um 22.11 Uhr MEZ (unten) am 15. Juli 1981.

den sollen, hat Hein<sup>[58]</sup> demonstrieren können, daß die in eine wäßrige Lösung von K-PLMF 1 6 (0.05 mM) gestellten Blätter früher „schlafen“ als die Kontrollpflanzen. Un erwartet war der Befund, daß sich die Fiederchen unter dem Einfluß von 2',3'-cAMP 3 und 2',3'-cGMP 2 (3 mM) später schließen. Außerdem beeinflussen merkwürdigerweise die cyclischen Nucleotide bei vierstündiger Einwirkung am Vormittag den Öffnungszeitpunkt. Auch die Wirkung aller drei Faktoren hängt von der Tageszeit ab. So läßt sich durch Kombination des PLMFs mit den cyclischen Nucleotiden sowohl frühzeitiges als auch späteres „Einschlafen“ der Versuchsblätter auslösen.

#### 4.4.2. PLMFs als finale Wirkstoffe der nastischen Bewegungen der Spaltöffnungen

Die Spaltöffnungen auf der Unterseite des Laubes höher organisierter Pflanzen regulieren aufgrund der Turgorbe-

wegung ihrer Schließzellen die Transpiration und den Gasaustausch. Der Spalt (Fig. 18) stellt die Verbindung zwischen

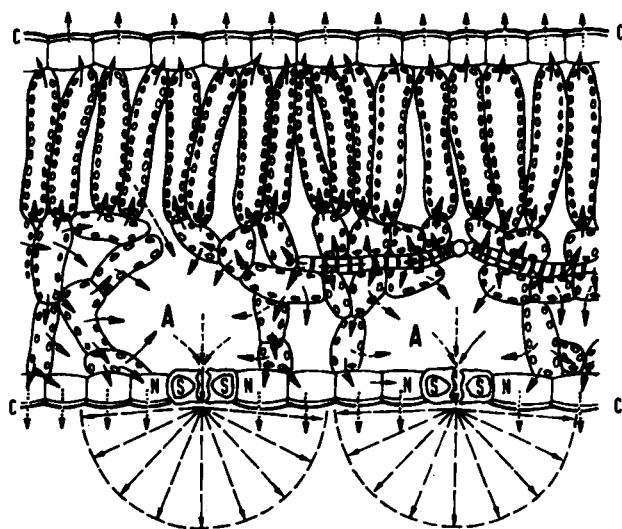
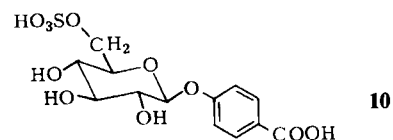


Fig. 18. Stomatäre und cuticuläre Transpiration eines Laubblattes, verändert nach Nultsch [41]; S = Schließzellen, N = Nebenzellen, A = Atemhöhle, C = Cuticula; Pfeile geben die Richtung des Wasserstroms an.

der Außenluft und dem Intercellularsystem der subepidermalen Gewebe her. Es ist lange bekannt, daß jede Turgorerhöhung der Schließzellen relativ zu den Nebenzellen zur Öffnung des Spalts, jede Turgorniedrigung zum Schließen des Spalts führt<sup>[59]</sup>. Obwohl Turgoränderungen auf verschiedene Weise kommen können, dürfen wir nach unseren Erfahrungen mit den LMFs annehmen, daß auch hier wieder PLMF 1 6 der finale Wirkstoff ist.



Tatsächlich hat sich durch orientierende Versuche von H. Ziegler et al.<sup>[60]</sup> herausgestellt, daß M-LMF 5 8, synthetische 4-O-(6-O-Sulfo-β-D-glucopyranosyl)-p-hydroxybenzoesäure 10<sup>[61]</sup> und vor allem K-PLMF 1 und 2 (6 bzw. 7) mit K<sup>+</sup>-Ionen zum Schwellen gebrachte Schließzellenprotoplasten der Saubohne (*Vicia faba*) schnell schrumpfen lassen. Das bedeutet, daß besonders die sulfathaltigen LMFs die Permeabilität der Plasmamembran schnell erhöhen. Im übrigen wirken sie auf die Schließzellen in isolierten, aber intakten Vicia-Blattepidermen schließend. Dieser Befund von Ziegler und Schnabl ist in Einklang mit den Versuchsergebnissen von Jung<sup>[62]</sup>: Im Gerstenblattsegment-Biotest auf Beeinflussung der Blattalterung und der Stomatabewegung fördert K-PLMF 1 die Blattseneszenz und den Stomataschluß.

### 5. Turgorine – eine neue Phytohormonklasse

Schon in Abschnitt 2 haben wir als wichtige Agonisten der ökologischen Pflanzenphysiologie neben dem Superhormon Ethylen die ersten vier in Tabelle 5 aufgeführten Phytohormonklassen kennengelernt. Mit der Identifizie-

rung von K-PLMF 1 – genau 50 Jahre nach der Entdeckung des ersten Phytohormons durch Kögl 1931<sup>[7]</sup> – müssen wir die Liste um die *Turgorine* erweitern.

Tabelle 5. Die wichtigsten Klassen der Hormonausrüstung höher organisierter Pflanzen.

Hormonklasse	Struktur	Wirkung	Entdeckung
Auxine Beispiel: 3-Indolyl-essigsäure		Streckenwachstum	1931
Gibberelline Beispiel: Gibberellinsäure GA <sub>3</sub>		Streckenwachstum	1935
Cytokinine Beispiel: Zeatin		Zellteilung – Cytokinese	1955
Absciseine Beispiel: (+)-Abscinsäure		Abscission – Spaltöffnungs-bewegung	1970
Turgorine Beispiel: K-PLMF 1 6		Turgor-Bewegung	1981

Die Turgorine werden wie alle Phytohormone vom Ort der Entstehung zum Zielorgan durch den Saftstrom gebracht, wo sie eine Biomembran depolarisieren und deren Permeabilität so verändern, daß der Turgor sinkt. Die Fiederblätter schließen und öffnen sich, und der ganze „Mimosenbaum“ geht „schlafen“ und „erwacht“ wieder – zusammen mit einer ebenfalls hormongesteuerten „Venus pudica“, die in einer allegorischen Darstellung eines unbekannten Künstlers (Fig. 19) einem neuen Tag entgegenblickt.

Ihre Schönheit wird zum Teil durch ein Phenol, wie es ja auch der K-PLMF 1 ist, hervorgerufen. Sicher mehr ahnend als wissend hat der Künstler die Gemeinsamkeit hormongesteuerter Lebewesen – eines Menschen und einer Pflanze – dargestellt. Durch das weibliche Sexualhormon



Fig. 19. „Venus pudica“ im Mimosenschungel – Xylographie eines Bildes des späten, romantisch durchsetzten Klassizismus [63].

Östradiol wird unter anderem eine Wachstumsbewegung der Brustdrüsen verursacht, durch das Turgorin K-PLMF 1 die Schlafbewegung der im Bild gezeigten Mimose.

## 6. Diskussion und Ausblick

Schon der Grieche *Theophrast* hat in seiner „Pflanzengeographie“ – einem Werk, wie es das Altertum nicht wieder gesehen hat – das Phänomen des „Pflanzenschlafs“ mit dem Bewegungsphänomen der Sinnpflanze verglichen



Fig. 20. *M. pudica* L., aufgenommen in der Mimosenplantage Heidelberg, Hainsbachweg, am Tage (links), in der Nacht (Mitte) und nach Berührung (rechts).

und damit unbewußt *Mimosa* als Leitpflanze aller späteren Forschungen (Fig. 20) über das Bewegungsvermögen der Pflanze (nach Darwin<sup>[64]</sup>) vorgestellt. So versteht man, daß Pfeffers Warnung lange Zeit überhört wurde, der im § 3 seiner Pflanzenphysiologie<sup>[65]</sup> zum „Wesen der Reizvorgänge“ sagt: „Demgemäß kommt auch im Speziellen, z. B. den plötzlichen Reizreaktionen (wie dem Zusammenschlagen der Blättchen der Sinnpflanze), nicht eine so generelle Bedeutung zu wie dem Heere der langsamen und stetig wirkenden Reaktionen und Regulationen“. Dieser Forderung wurde man – was die Reizstoffe der Schlafbewegungen betrifft – erst 1981 gerecht, als wir das erste Turgorin aus *Acacia karroo*, einer nicht sensitiven Pflanze, reinst isoliert und aufgeklärt hatten<sup>[51]</sup>.

## 6.1. Verbreitung der Turgorine

Die relativ weite Verbreitung der Turgorine ist schon jetzt erkennbar (vgl. Tabelle 3). Uns quält aber immer noch die Frage, ob alle nyctinastisch reagierenden Pflanzen im wesentlichen nur über K-PLMF 1 6 verfügen, oder ob nicht auch andere Verbindungen als Turgorine wirksam sein können.

Zunächst müssen noch die Analysenergebnisse des Regenbaums (*Pithecolobium saman*, Fabaceae), der Feuerakazie (*Delonix regia*, Caesalpinaceae), der Calliandra (*C. fulgens* und *C. haematocephala*, Mimosaceae) und der Bauhinia (*Bauhinia spec.*, Caesalpinaceae) abgewartet werden. Hein<sup>[58]</sup> fand nämlich schon jetzt, daß K-PLMF 1 wohl in *Albizia julibrissin* vorkommt (vgl. Tabelle 3), in *Albizia lophanta*, einer nahen Verwandten, aber nicht. Hieraus isolierten wir ein komplexes Gemisch aus über 20 Saponinen, die durch HPLC rein erhalten wurden. Diese Saponine bestehen aus einer pentacyclischen Triterpensäure, verknüpft mit zwei Zuckerketten aus insgesamt höchstens sieben Monosaccharideinheiten. Fast alle diese Saponine sind zusätzlich esterartig mit zwei  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Monoterpensäuren verknüpft. Die strukturelle Vielfalt ergibt sich durch kleine Variationen im Triterpen-, Zucker- oder Monosaccharidteil der Moleküle. Bei dem prinzipiell sehr ähnlichen Aufbau war es überraschend, daß sich nur zwei der Einzelkomponenten im Biotest als hochwirksam erwiesen. Im günstigsten Fall genügten 3 mg/L bei einem Molekulargewicht von ca. 2000, um eine Blattbewegung auszulösen. Durch eine eingehende NMR-spektroskopische Analyse einzelner Komponenten, bei der sich insbesondere die 2D-Techniken als wertvoll erwiesen, konnte nun gezeigt werden, daß schon eine kleine Änderung in einem der Monoterpene die Aktivität um den Faktor 1000 sinken läßt. Die Aktivität ist also keineswegs eine allgemeine Saponineigenschaft; sie ist vielmehr an bestimmte strukturelle Voraussetzungen geknüpft, bei denen die Monoterpene eine wichtige Rolle spielen.

Überraschend sind ebenfalls die Ergebnisse, die Koch<sup>[66]</sup> mit dem Laub von *Glycine max.*, der Sojabohne, erzielte: Es kommen Derivate der *p*-Hydroxymzimsäure vor, die mit einer Zuckersäure verestert zu sein scheint.

Wichtig für den erwünschten Überblick über die neue Hormonklasse sind auch die Untersuchungen mit Oxalidaceae, nicht nur weil sie eine andere Familie als die Fabaceae repräsentieren, sondern weil auch ein Extrakt der Zwiebeln des Glücksklees (*Oxalis deppei*) – der mit großer Wahrscheinlichkeit K-PLMF 1 enthält – die Blätter der eigenen Pflanze zum „Schlafen“ bringt. In den südafrikanischen *Oxalis compressa* und *O. obtusa* fand Backfisch<sup>[67]</sup> einen neuen chemonastisch wirksamen Faktor, der nach seinem chromatographischen Laufverhalten wesentlich stärker polar als K-PLMF 1 sein muß.

Aufgrund des in einer Rebe (*Vitis gongylodes*) induzierbaren Variationspotentials nahm Houwink<sup>[30]</sup> an, daß wie bei *Mimosa* eine stimulierende Substanz wirksam ist. Ob es sich dabei um die von uns beschriebenen Turgorine handelt, wird demnächst durch einen Biotest geklärt.

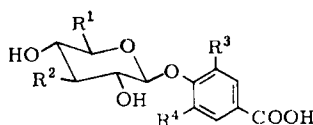
## 6.2. Zum Mechanismus der Reizperception und ihres induktiven Charakters

Die empfindlichen Sinneshaare auf den Pulvini von *M. pudica* L. lösen eine durch einen noch so kleinen Druck induzierte Bewegung der Scharnierzellen in den Blattgelenken aus. Wir dürfen annehmen, daß der erste Schritt des physiologischen Prozesses die – vielleicht enzymatische – Aktivierung der Turgorine ist.

### 6.2.1. Reizreaktionen an den Biomembranen

Als Agonisten der Turgorkrümmungen und den damit verbundenen Permeabilitätsänderungen der Biomembranen stellen die Turgorine den kausalen Zusammenhang zwischen Erregung und Bewegung her. Wie beim Acetylcholin, dem Neurotransmitter in den tierischen Synapsen, ist auch beim pflanzlichen Reizgeschehen ein Rezeptor beteiligt, der von uns bisher nur dadurch erkannt wurde, daß die beschriebenen Turgorine eine deutliche Struktur-Wirkungs-Beziehung aufweisen (vgl. Tabelle 6). Danach sinkt die Wirkung, wenn die freien phenolischen OH-Gruppen fehlen.

Tabelle 6. Struktur-Wirkungs-Beziehung der Turgorine.



Turgorin	R <sup>1</sup>	Struktur R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	Wirkung min. Konz. [g/L]
6 K-PLMF 1 [a]	CH <sub>2</sub> OSO <sub>3</sub> H	OH	OH	OH	10 <sup>-4</sup>
7 K-PLMF 2	CH <sub>2</sub> OSO <sub>3</sub> H	OSO <sub>3</sub> H	OH	OH	10 <sup>-4</sup>
9 S-PLMF 2	CH <sub>2</sub> OSO <sub>3</sub> H	OH	OH	H	10 <sup>-3</sup>
8 M-LMF 5	COOH	OH	OH	OH	10 <sup>-3</sup>
PLMF-synth.	CH <sub>2</sub> OSO <sub>3</sub> H	OH	H	H	10 <sup>-2</sup>
LMF-synth.	COOH	OH	H	H	5 · 10 <sup>-1</sup>

[a] Identisch mit M-LMF 4 und S-PLMF 1.

Die PLMFs müssen aber noch zusammen mit den genannten cyclischen Nucleotiden – schon allein wegen der Untersuchungen über die Rolle von 3',5'-cAMP beim

pflanzlichen „Schlaf“<sup>[71]</sup> – als zusätzliche Glieder einer Reizkette diskutiert werden.

Vielleicht haben wir mit den endogenen Cofaktoren 2',3'-cAMP und 2',3'-cGMP (3 bzw. 2, Tabelle 1) weitere „second messenger“ der höheren Pflanzen vor uns.

### 6.2.2. Reizleitung

Die beschriebenen übersichtlichen Turgorinsynthesen werden es uns ermöglichen, mit <sup>13</sup>C-markierten Wirkstoffen sowohl den Receptor als auch die Reizleitung insgesamt zu studieren.

Der induktive Effekt eines Reizes auf die Bewegung wird nirgendwo deutlicher als bei der hormongetragenen Reizleitung. Vorläufig können wir die Hypothese von *Houwink*<sup>[30]</sup> nur bekräftigen, wonach eine spezifische Erregungssubstanz – unseren Vorstellungen nach ein Turgorin – in den Leitbahnen von der induzierten Zellsaftvakuole zum typisch strukturierten Zielorgan transportiert wird. Bei diesem Vorgang tritt ein Variationspotential (10 cm/min) auf. Dabei machen wir keinen prinzipiellen Unterschied zwischen den durch äußere Reize und den durch innere Mechanismen gesteuerten endogenen Bewegungen, z. B. den Schlafbewegungen, die einer physiologischen Uhr gehorchen.

## 7. Epilog

*Das logische Wissen kann nur wahr sein,  
wenn es allumfassend ist.*

*K. Jaspers, Von der Wahrheit*<sup>[73]</sup>

Obwohl die unübertreffbar großen Bäume ortsgebunden blieben, sind sie deswegen nicht gänzlich unbeweglich, wie überhaupt die Pflanzen hinsichtlich des äußeren Erscheinungsbildes und der Mechanik ihrer Bewegungen eine ungleich größere Vielfalt als die Tiere aufweisen – und das trotz des Fehlens einer ausgeprägten Muskulatur.

Wie aber kann eine ortsgebundene Pflanze ihre hohe Organisation ohne Muskeln und damit ohne Herz, ja allein schon ihren „Kreislauf“ bewerkstelligen? Eigentlich nur durch eine subtile Steuerung des Turgors in den Motor- und Schließzellen (vgl. auch Fig. 18 und 21). Es ist somit der „Wasserzustand“ des gesamten pflanzlichen Organismus, der über Biomembranen und damit durch Turgorine gesteuert letzten Endes die Temperaturregelung im Pflanzenkörper und auch seine Festigkeit ermöglicht.

Wenn man bisher der Meinung war, daß der cuticuläre Austausch (Fig. 18) nicht regulierbar ist<sup>[41]</sup>, so sollte man doch die turgorgesteuerte Bewegungssituation wenigstens der Schmetterlingsblütler mit ihren tagesperiodischen Blattbewegungen noch einmal überdenken.

Allein schon die Idee einer gemeinsamen chemischen Basis aller turgorgesteuerten Bewegungen spricht dafür, daß neben der stomatären auch die cuticuläre Transpiration durch die Schlafbewegungen des Laubes, d. h. also ebenfalls hormonell gesteuert, beeinflusst wird.

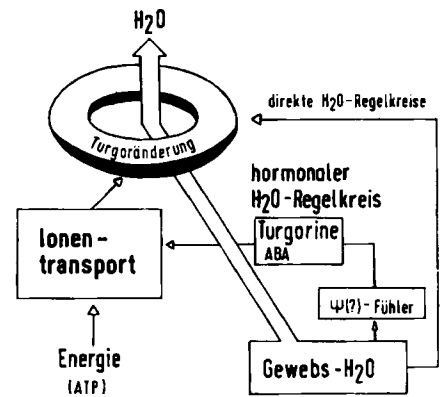


Fig. 21. Regelmechanismus des Wasserzustandes höherer Landpflanzen; vereinfacht nach Haupt [72]. Die Schließzellen sind oben schematisch dargestellt. ABA bedeutet Abscinsäure; ψ-Fühler bedeutet Sensor für das Wasserpotential (ψ) im Gewebe.

Beim eben angestellten Vergleich Pflanze/Tier vermuten wir in den Urformen beider Lebewesen ein ähnliches, wenn auch primitives Actomyosinsystem, aus dem sich die tierischen Muskeln entwickelt haben könnten. Noch fehlt uns aber das entsprechende Analogon zum tierischen Nervensystem in den Pflanzen, bei denen man z. B. allein schon die Synapsen vermißt. Die Neurotransmitter aber sollte man schon jetzt mit den Turgorinen vergleichen, vielleicht auch mit chemisch noch nicht ganz einwandfrei identifizierten neuen Phytohormonen.

*Wenn es dem Autor vergönnt worden ist, nach dreißigjähriger Forschung ein faszinierendes Gebiet der Phytochemie umfassend so darzustellen, wie es hier geschieht – eingerahmt von historischen, künstlerischen und philosophischen Betrachtungen – dann verdankt er es einer ungewöhnlich großen Zahl von begabten technischen und wissenschaftlichen Mitarbeitern. Bei Vorgabe von fast unsichtbaren Mengen der Naturstoffe haben sie es verstanden, ein Naturphänomen auf eine chemisch solide Basis zu stellen. Natürlich bedurfte es dabei der modernen instrumentellen Analytik, deren Apparate wie vieles andere verständnisvoll und großzügig von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie finanziert wurden. Für die Anfertigung der Zeichnungen danke ich Brigitte Schmich, für den lobenswerten Einsatz bei der Anfertigung des Manuskriptes meiner Sekretärin, Patricia Bock. Tropisches Pflanzenmaterial haben uns Dr. Karl Friedrich (Brasilien) und Prof. U. Burger (Südafrika) stets zur Verfügung gestellt.*

Eingegangen am 6. Juni 1983 [A 465]

- [1] H. Schildknecht, W. Bender, *Angew. Chem.* 95 (1983) 634; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 617; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 818.
- [2] O. Kirchner: „Die botanischen Schriften des Theophrast von Eresos“, *Jahrb. für class. Philologie*, 7. Suppl.-Bd. 1874, 449–539.
- [3] Theophrast hist. pl. IV 7,8.
- [4] Theophrast hist. pl. IV 2,11.
- [5] W. Wickler: *Mimikry, Nachahmung und Täuschung in der Natur*, Kindlers Universitäts-Bibliothek, München 1968.
- [6] O. L. Lange, P. S. Nobel, C. B. Osmond, H. Ziegler: *Encyclopedia of Plant Physiology, New Series, Vol. 12A*, Springer, Berlin 1981, S. 1.
- [7] K. Dörffling: *Das Hormonsystem der Pflanzen*, Thieme, Stuttgart 1981.
- [8] J. Sachs: *Geschichte der Botanik vom 16. Jahrhundert bis 1860*, Georg Olms Verlagsbuchhandlung, Hildesheim 1966.
- [9] G. Roblin, *Biol. Rev. Cambridge Philos. Soc.* 54 (1979) 135.



- [10] W. Bender, Diplomarbeit, Universität Heidelberg 1981.
- [11] E. Wulff, A. Deboen, F. A. Bautz, H. Faulstich, Th. Wieland, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 76 (1979) 4498.
- [12] E. Brücke, *Arch. Anat. Physiol. Wiss. Med.* 1848, 434–455.
- [13] V. H. Blackman, S. G. Paine, *Ann. Bot. (London)* 32 (1918) 69.
- [14] T. Abe, *Shokubutsugaku Zasshi (Bot. Mag.) Tokyo* 93 (1980) 247.
- [15] H. Toriyama, *Cytologia* 36 (1971) 359.
- [16] H. Toriyama, M. J. Jaffe, *Plant Physiol.* 49 (1972) 72.
- [17] M. Samejima, T. Sibaoka, *Plant Cell Physiol.* 21 (1980) 467.
- [18] W. Pfeffer: *Physiologie végétale*, Steinheil, Paris 1912, S. 900 ff.
- [19] T. Vandem Driessche, *Arch. Biol.* 89 (1978) 435.
- [20] T. Vandem Driessche, *Ann. Physiol. Vég. Univ. Bruxelles* 8 (1963) 101.
- [21] J. Sachs: *Handbuch der Experimental-Physiologie*, Leipzig 1865, S. 479.
- [22] G. Haberland: *Das Reizleitende Gewebesystem der Sinnpflanze*, Leipzig 1865.
- [23] J. C. Bose: *The Nervous Mechanism in Plants*, Longmans, Green & Co., London 1926.
- [24] D. A. Herbert, *Proc. R. Soc. Queensl.* 36 (1925) 121.
- [25] K. Linsbauer: *Über Reizleitungsgeschwindigkeit und Latenzzeit bei Mimosa pudica*, Wiesner-Festschrift 1908, S. 396.
- [26] J. C. Bose: *The Motor Mechanism of Plants*, Longmans, Green & Co., London 1928.
- [27] K. Umrath, *Biol. Gen.* 1 (1925) 396.
- [28] R. Snow, *Proc. R. Soc. London* 96 (1924) 349.
- [29] R. Snow, *Proc. R. Soc. London* 98 (1926) 188.
- [30] A. L. Houwink, *Recl. Trav. Bot. Neerl.* 32 (1945) 51.
- [31] T. Sibaoka, *Annu. Rev. Plant Physiol.* 20 (1969) 165.
- [32] H. Bretzl: *Botanische Forschungen des Alexanderzuges*, Verlag B. G. Teubner, Leipzig 1903.
- [33] Observation botanique. Histoire de L'Academie Royale des Sciences Paris 1729, S. 35.
- [34] J. G. Zinn, *Hamburger Magazin* 22 (1759) 40–50.
- [35] A. P. de Candolle: *Physiologie végétale*, Paris 1832.
- [36] F. Halberg, A. Reinberg: *Rythmes circadiens et rythmes de bas fréquences en physiologie humaine*, Masson, Paris 1968.
- [37] E. Bünning: *Die physiologische Uhr*, 3. Aufl., Springer, Berlin 1977.
- [38] U. Ricca, *Nuovo G. Bot. Ital. (Nuova Seria)* 23 (1916) 51.
- [39] H. Fitting, *Jahrb. Wiss. Bot.* 83 (1936) 270.
- [40] T. Sibaoka, *Sci. Rep. Tohoku Univ. Ser. 4 (Biol.)* 20 (1953) 72.
- [41] W. Nultsch: *Allgemeine Botanik*, 7. Aufl. Thieme, Stuttgart 1982, S. 443.
- [42] D. T. Macdougall, *Bot. Gaz.* 22 (1896) 293.
- [43] H. Fitting, *Jahrb. Wiss. Bot.* 72 (1930) 701.
- [44] A. Soltys, K. Umrath, C. Umrath, *Protoplasma* 31 (1938) 454.
- [45] H. Schildknecht, K. Schumacher, *Chem.-Ztg.* 106 (1981) 287.
- [46] H. Schildknecht, K. Schumacher, *Chem.-Ztg.* 106 (1982) 421.
- [47] P. Hettinger, Dissertation, Universität Heidelberg 1982.
- [48] H. Schildknecht, K. Schumacher, *Pure Appl. Chem.* 54 (1982) 2501.
- [49] G. Eßwein, Dissertation, Universität Heidelberg 1981.
- [50] H. Schildknecht, P. Hettinger, D. Krauss, F. Mayer, R. Söllner, K. Schumacher, P. Farrow, 15. Diskussionstagung Arbeitsgemeinschaft Massenspektrometrie, Bielefeld, 2.–4. Juni 1982, Vortrag von D. Krauss.
- [51] K. Schumacher, Dissertation, Universität Heidelberg 1982.
- [52] R. Milde, Diplomarbeit, Universität Heidelberg 1982.
- [53] H. Schildknecht, W. Bender, *Chem.-Ztg.* 107 (1983) 111.
- [54] W. Bender, Dissertation, Universität Heidelberg 1983.
- [55] T. Kramer, Diplomarbeit, Universität Heidelberg 1983.
- [56] H. Schildknecht, K. Schumacher, R. Söllner, *Chem.-Ztg.* 107 (1983) 233.
- [57] J. Aschoff: *Circadian Clocks*, North Holland, Amsterdam 1965.
- [58] M. Hein, Dissertation, Universität Heidelberg 1983.
- [59] J. F. Gmelin: *Allgemeine Geschichte der Pflanzengifte*. 2. Aufl., in der Raspeschen Buchhandlung, Nürnberg 1803.
- [60] H. Ziegler, H. Schnabl, persönliche Mitteilung 1983.
- [61] R. Mully, Diplomarbeit, Universität Heidelberg 1982.
- [62] J. Jung, BASF, persönliche Mitteilung 1983.
- [63] P. A. Riedel, Heidelberg, persönliche Mitteilung 1983.
- [64] Ch. Darwin: *The Power of Movement in Plants*, John Murray, London 1880. Übersetzung: *Ch. Darwins gesammelte Werke. Bd. 13: Das Bewegungsvermögen der Pflanzen*. E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung (E. Koch), Stuttgart 1881.
- [65] W. Pfeffer: *Pflanzenphysiologie*, 2. Aufl., Band 1, Wilhelm Engelmann, Leipzig 1897, S. 19.
- [66] G. Koch, Dissertation, Universität Heidelberg 1983.
- [67] G. Backfisch, Diplomarbeit, Universität Heidelberg 1982.
- [68] T. Markert, Diplomarbeit, Universität Heidelberg 1981.
- [69] G. Kresbach, Diplomarbeit, Universität Heidelberg 1981.
- [70] F. Mayer, Dissertation, Universität Heidelberg 1983.
- [71] I. Bollig, K. Mayer, W.-E. Mayer, W. Engelmann, *Planta* 141 (1978) 225.
- [72] W. Haupt: *Bewegungsphysiologie der Pflanzen*, Thieme, Stuttgart 1977.
- [73] K. Jaspers: *Von der Wahrheit*, Piper, München 1968, S. 3.