

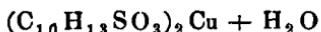
Natronsalz:

Gefunden 6.89 und 7.17 pCt. Wasser; 9.64 und 9.71 pCt. Natrium
 Berechnet 7.09 pCt. Wasser; 9.74 pCt. Natrium.

Kalisalz:

Gefunden 6.37 und 6.63 pCt. Wasser; 14.86 und 15.33 pCt. Kalium
 Berechnet 6.66 pCt. Wasser; 15.50 pCt. Kalium.

Auch das Kupfersalz haben wir in mikroskopisch kleinen, grünen Krystallblättchen erhalten, die nach der Formel



zusammengesetzt sind.

Gefunden 3.38 und 3.39 pCt. Wasser; 12.65 und 12.99 pCt. Kupfer
 Berechnet 3.54 pCt. Wasser; 12.93 pCt. Kupfer.

Das Kalksalz gleicht in Allem dem obenbeschriebenen Barytsalz und kann nicht krystallisiert erhalten werden; die über Schwefelsäure eingetrocknete und zu Pulver zerriebene Masse entspricht der Formel: $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Ca + 2H_2O$.

Gefunden 6.85 und 6.81 pCt. Wasser; 8.53 pCt. Calcium

Berechnet 6.89 pCt. Wasser; 8.23 - -

Das Chlorid und Amid haben wir bis jetzt nur in Form von unkrystallinischen Oelen erhalten können; doch behalten wir uns noch nähere Angaben darüber vor.

Freiburg i. B. 10. October 1881.

409. J. Reinke: Ueber aldehydartige Substanzen in chlorophyllhaltigen Pflanzenzellen.

(Eingegangen am 24. September; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In den Zellen grüner Pflanzen findet sich eine Substanz von den Eigenschaften der Aldehyde. Ich erlaube mir, hier in Kürze die Resultate einer, in Gemeinschaft mit Hrn. stud. Krätschmar über diese Substanz von mir angestellten Untersuchung vorzulegen.

Die hauptsächlichsten Merkmale der in Rede stehenden Substanz sind Flüchtigkeit und ein energisches Reduktionsvermögen, sowohl gegen alkalische Silbernitratlösung, wie gegen alkalische Kupfersulfatlösung. Dabei zeigt sich der Körper in zwei bemerkenswerthen Modifikationen, welche sich vornehmlich durch den Grad der Flüchtigkeit von einander unterscheiden.

Zunächst ein paar Beispiele. Wenn man eine Anzahl Blätter des gewöhnlichen Weinstocks zerkleinert und den von der Masse ab-

gepressten Saft nach voraufgegangener Neutralisation durch Natriumcarbonat der Destillation unterwirft, so zeigen die ersten Kubikcentimeter des erhaltenen Destillats beim Erwärmen mit Fehling'scher Lösung ein kräftiges Reduktionsvermögen durch Abscheidung einer beträchtlichen Menge von Kupferoxydul. Erwärmt man das Destillat, nach vorhergegangener Versetzung mit Ammoniumhydroxyd und etwas Natronlauge¹⁾, mit ein paar Tropfen Silbernitratlösung, so findet alsbald eine Reduktion unter Abscheidung eines Silberspiegels statt. Diese Reduction der alkalischen Silberlösung tritt auch ein, wenn man das Destillat damit in der Kälte stehen lässt. — Da die späteren Fraktionen des Destillats keine reducirenden Eigenschaften mehr besitzen, so folgt daraus ein hoher Grad von Flüchtigkeit bei voraussichtlich niedriggelegenem Siedepunkt. Verdunstet man das stark reducirende Destillat über Schwefelsäure, so bleibt kein Rückstand, der noch reducirende Eigenschaften besäße.

Wesentlich anders in Bezug auf seine Flüchtigkeit verhält sich der ebenfalls sehr stark reducirende Körper, den man bei Destillation des Saftes von Pappel- oder Weidenblättern erhält. Hier zeigen die sämmtlichen Fractionen des Destillats unter sich ein ungefähr gleich starkes Reduktionsvermögen, sowohl gegen Fehling'sche, als auch gegen Silberlösung, so dass hier die reducirende Substanz kaum flüchtiger sein kann als Wasser. Beim Erkalten des Destillats aus Weiden- und Pappelblättern scheiden sich Flocken und Tröpfchen darin aus, um beim Erwärmen wieder zu verschwinden, und lässt man die Flüssigkeit über Schwefelsäure eindunsten, so bleibt ein geringfügiger Rückstand einer krümeligen, weissen, mit einem Oel gemengten Masse, welche nach Wiederaufnahme in Wasser das gleiche Reduktionsvermögen zeigt, wie das ursprüngliche Destillat. Leitet man in das Destillat aus Pappelblättern Schwefelwasserstoff, so bildet sich eine Emulsion eines äusserst intensiv nach Knoblauch riechenden Körpers.

Sind diese reducirenden Substanzen in nicht zu geringer Menge vorhanden, z. B. im Destillat aus Pappelblättern, so zeigen dieselben noch ein Verhalten gegen Silbernitrat, durch welches sie ganz besonders ausgezeichnet erscheinen. Fügt man nämlich zu dem neutral reagirenden Destillat ein paar Tropfen Silberlösung ohne jeden Zusatz irgend eines Alkali, so tritt nach wenigen Minuten in der Kälte eine Abscheidung von Silber ein.

Vergleichende Untersuchungen haben nun gelehrt, dass diese flüchtigen, reducirenden Substanzen in keiner chlorophyllhaltigen Pflanzelle fehlen; sie finden sich in allen Gruppen der Algen, bei den Lichenen, den Moosen, Farnen, Coniferen und Blüten-

¹⁾ Vgl. über Aldehydreactionen die Mittheilung von Tollens im laufenden Jahrgang dieser Berichte S. 1950.

pflanzen. Nur die Ausbeute, welche man erhält, ist sehr verschieden, auch scheint meistens nur die flüchtigere Modifikation vorhanden zu sein. Ueberall, wo das Destillat nicht zu arm an dieser Substanz ist, reducirt dasselbe Fehling'sche Lösung, das Destillat mancher Pflanzensaft zeigt aber nur die weit empfindlichere Reaction gegen alkalische Silberlösung.

Bei zahlreichen, darauf geprüften Pilzen konnte nicht die geringste Spur dieser reducirenden Substanzen nachgewiesen werden, ebenso wenig in etiolirten Keimlingen von Blütenpflanzen; dagegen findet sie sich im Destillat des Saftes aus Weidenwurzeln, da alle Gewebe der Weide an der weniger flüchtigen Modifikation der Substanz sehr reichhaltig sind.

Als wichtiges Ergebniss dieser Untersuchung konnte also festgestellt werden, dass diese reducirenden Substanzen in einem constanten Abhängigkeitsverhältniss vom Chlorophyllgehalt der Pflanzen stehen; in chlorophyllfreien Pflanzen werden sie nicht gebildet. Was nun die weiteren Beziehungen dieser Substanzen zur lebenden Pflanzenzelle, speciell zum Protoplasma derselben, anlangt, so stehen wir vor der Alternative, dass sie entweder im Saft der Pflanzen präformirt enthalten, oder durch den Destillationsprocess aus einer anderen Substanz desselben abgespalten worden sind. Dass Ersteres der Fall ist, dafür spricht der Umstand, dass geeignete Pflanzensaft, frisch sowohl wie nach dem Abfiltriren der durch Kochen coagulirten Eiweissstoffe und nach der Ausfällung mit Bleiessig, Silberlösung ohne Zusatz von Alkali in der Kälte nach kürzester Zeit reduciren, was ich für das wichtigste Merkmal der Substanz halte und was die sonst allgemein in den Pflanzen verbreitete Ameisensäure¹⁾ ebenso wenig wie Zucker zu thun vermag. In dem mit Bleiessig ausgefällten Saft konnten auch keine Gerbstoffe vorhanden sein. Da man auch bei Destillation des mit Bleiessig ausgefällten und wieder neutralisirten Saftes von Wein- oder Pappelblättern ein stark reducirendes Destillat erhält, so wird dadurch noch speciell der Beweis geliefert, dass unser Körper nicht aus Eiweissstoffen oder aus Chlorophyll durch den Destillationsprocess abgespalten sein kann, indem auch die im frischen Saft von Pflanzen stets suspendirt enthaltenen Chlorophyllkörper durch den Bleiessigniederschlag mit niedergeissen werden. Auch eine Abspaltung aus Säuren — man könnte z. B. an die vielleicht in den Pflanzen verbreitete Glycolsäure denken, weil diese bei der Destillation sich unter Bildung von Formaldehyd zersetzt — ist äusserst unwahrscheinlich, denn die Säuren wurden durch die Neu-

¹⁾ Ueber das allgemeine Vorkommen von Ameisensäure und Essigsäure in den Pflanzen gedenke ich demnächst eine eingehendere Mittheilung zu machen.

tralisation mittelst Natriumcarbonat stets fixirt, bevor das Destilliren begann.

Wenn wir nun die möglichen Beziehungen unserer Substanz zum Chlorophyll, beziehungsweise zum chlorophyllhaltigen Protoplasma in Betracht ziehen, so scheint nach Ausschluss der Möglichkeit, dass sie ein künstliches Zersetzungprodukt des Chlorophylls sei, nur noch die Alternative zu bestehen, dass sie, als chlorophyllogene Substanz, der Bildung des Chlorophylls in der Zelle vorausgehe, oder dass sie ein Erzeugniß des chlorophyllhaltigen Protoplasma sei. Das Erstere ist wiederum wenig wahrscheinlich, weil unser reducirender Körper in etiolirten Keimlingen fehlt und erst nach dem Ergrünen derselben im Sonnenlicht sich darin nachweisen lässt. Somit erscheint es als das Wahrscheinlichste, dass der Körper nur unter Mitwirkung des Chlorophylls in der Pflanze gebildet werden kann.

Aber was ist die Zusammensetzung der hier in Rede stehenden Substanzen? Dies zu entscheiden, möchte ich gerne den Chemikern von Beruf überlassen; ich für meine Person bin genötigt, mich an dieser Stelle auf einige Andeutungen und Muthmassungen zu beschränken.

Ich glaube, es wird wohl das Nächstliegende sein, unsere Substanz als einen Aldehyd (oder ein Gemenge mehrerer Aldehyde) anzusprechen; es würde sich also darum handeln, die Natur des Aldehyds zu bestimmen. Dies wird nur durch Feststellung der Dampfdichte und durch Elementaranalyse desselben oder seiner Verbindungen möglich sein. Immerhin liegen einige Momente bereits vor, aus denen sich Vermuthungen schöpfen lassen, aus denen man den Versuch wagen kann, auf die Natur des Aldehyds, zunächst der flüchtigen Modification, zu rathen. Dass wir es mit einem Aldehyd der aromatischen Reife zu thun haben sollten, erscheint mir unwahrscheinlich wegen des hohen Siedepunktes dieser Verbindungen; ein Gleiches gilt vom Furfural und dem Crotonaldehyd; somit erübrigen die Aldehyde der Fettsäuren im engeren Sinne. Von den meisten derselben unterscheidet sich unser Aldehyd aber in sehr bemerkenswerther Weise durch sein Verhalten gegen einfache Silberlösung, die weder mit Ammoniak noch mit Natron versetzt war. Diese Lösung wird nämlich, wie ich mich durch Versuche überzeugte, von reinem Acetaldehyd, von Propionaldehyd und von Isobutyraldehyd nicht reducirt, während unsere Destillate darin schon nach wenigen Minuten in der Kälte eine starke Silberausscheidung hervorrufen.

Nun verdanken wir A. W. Hofmann¹⁾ die Angabe, dass durch Formaldehyd Silbersalze mit grösserer Leichtigkeit und Sicherheit reducirt werden, als durch Acetaldehyd. Diese Eigenschaft

¹⁾ Diese Berichte II, S. 159. 1869.

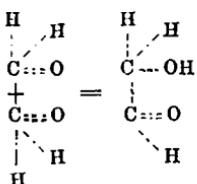
hat also unsere Substanz mit dem Formaldehyd gemein, und dieser, sowie noch ein anderer Umstand, scheinen es nahezulegen, dass wir es in der besprochenen Substanz wirklich mit Formaldehyd oder vielmehr dessen nächsten Abkömmlingen zu thun haben.

Der Formaldehyd hat bekanntlich die Eigenschaft, bei gewöhnlicher Temperatur sich zu Oxymethylen, $C_3H_6O_3$, zu condensiren. Da letztere ein fester, bei 100° sublimirender Körper ist, so würde diese Allotropie des Formaldehyds ganz gut zu der weniger flüchtigen Modification unseres Aldehydes passen.

Die Entscheidung kann nur erwartet werden aus der Untersuchung grösserer, rein dargestellter Quantitäten der in Weiden- und Pappelblättern enthaltenen Substanz¹⁾.

Sollte unsere Substanz in der That Formaldehyd anzeigen, wie es ja scheinen möchte, so würde dies botanisch von grösstem Interesse sein. Wir suchen seit lange nach dem Assimilationsprodukt des Kohlenstoffs, d. h. nach der ersten verbrennlichen Kohlenstoffverbindung, welche aus der Kohlensäure im chlorophyllhaltigen Protoplasma unter Mitwirkung des Sonnenlichts gebildet wird. Wir wissen, dass hierbei Kohlenhydrate frühzeitig sichtbar werden; allein Niemand kann ernstlich die Kohlenhydrate als Reduktionsprodukte der Kohlensäure ansehen wollen, am wenigsten die Stärke, deren Molekularformel nach den neuesten Untersuchungen²⁾ mindestens 24 Atome Kohlenstoff enthält — $C_{24}H_{40}O_{20}$ —, nach W. Nägeli³⁾ aber $C_{36}H_{62}O_{31}$ geschrieben werden muss. Dennoch zweifle ich nicht daran, dass das Reduktionsprodukt der Kohlensäure eine gleiche relative Zusammensetzung hat, wie der Traubenzucker, weil ich an

¹⁾ Undenkbar wäre es nicht, dass, wenn Formaldehyd in den Pflanzen gebildet wird, sich auch zwei Moleküle desselben unter einer durch Einfluss des lebenden Protoplasma bewirkten Atomverschiebung zu einem Molekül Glycolaldehyd condensiren könnten, nach folgendem Schema:



Die Bildung des Aldols aus Acetaldehyd stellt einen analog verlaufenden Vorgang dar. Diese Verbindung $CH_2\text{OHCHO}$ lässt sich auch auffassen als $H\text{---CO---CH}_2\text{OH}$, als Formylcarbinol, d. h. als das nächstniedrige Homologe des von Breuer und Zincke (diese Berichte XIII, 635), sowie von Emmerling und Wagner (Ann. der Chemie 204, 27) untersuchten Acetylcarbinols, dessen reduzierende Eigenschaften sie vermutlich theilen würde. Jedenfalls ist bei Bestimmung der flüchtigen reduzierenden Substanzen in der Pflanze auch auf diese reduzierenden Alkohole und ihre Ester Rücksicht zu nehmen.

²⁾ Pfeiffer. Ueber Verbindungen einiger Kohlenhydrate mit Alkalien, S. 37.

³⁾ Beiträge zur näheren Kenntniss der Stärkegruppe, S. 38.

der Bedeutung der Constanz des Gasvolums, in welchem durch eine Pflanze Kohlensäure verarbeitet wird, festhalte aus Gründen, welche darzulegen mich an dieser Stelle zu weit führen würde. Unter den hierbei zu berücksichtigenden bekannten Verbindungen halte ich die Bildung von Milchsäure, $C_3H_6O_3$, und Essigsäure, $C_2H_4O_2$, für ausgeschlossen, weil sie mit den Thatsachen nicht im Einklange steht¹⁾), ebenso des mit der Essigsäure isomeren Ameisensäuremethylesters. Einzig möchte ich hier noch den bis jetzt nicht rein dargestellten Aldehyd der Glycolsäure, CH_2OHCHO , berücksichtigen, allein zu dessen Bildung wären auch mindestens zwei Moleküle Kohlensäure nötig, während ich glaube, wenn wir nach einem Reduktionsprodukt der Kohlensäure suchen, so müssen wir erwarten, dass die Pflanze auch ein ihr isolirt gegebenes Molekül Kohlensäure zu zersetzen vermag.

Ich kann mich nur der von A. Baeyer²⁾ geäußerten Meinung anschliessen, dass Formaldehyd, $HCOH$, als Assimilationsprodukt von der Pflanze gebildet werde, wobei ich allerdings etwas anders argumentire, als Baeyer. Mein Gedankengang ist folgender. Das von den Pflanzenzellen absorbierte, atmosphärische Kohlendioxyd wird in der das Protoplasma durchtränkenden, wässrigen Flüssigkeit unzweifelhaft zu Kohlensäure CO_3H_2 . Da nun wegen der Constanz des Gasvolums auf jedes Molekül absorbierten Kohlendioxys ein Molekül Sauerstoff ausgeschieden wird, so muss auch bei der Reduktion der Kohlensäure nothwendig für jedes Molekül zersetzer CO_3H_2 ein Molekül Sauerstoff entbunden werden, als Rest bleibt dann Formaldehyd nach der Gleichung:



Die Reduktionsarbeit wird durch die Sonnenstrahlen verrichtet.³⁾

Für diese Auffassung, dass Formaldehyd als Produkt der Kohlensäurezersetzung in grünen Pflanzenteilen anzusehen sei, spricht ja ferner der Umstand, dass man theoretisch stets geneigt ist, ein Zuckermolekül durch Polymerisirung von Formaldehyd entstanden zu denken. Ist es doch Butlerow⁴⁾ in der That gelungen, durch Kochen von Oxymethylen mit Kalk- oder Barytwasser einen zuckerartigen Körper, sein Methylenitan, zu erhalten. Die Kohlenhydrate würden danach immer zu den ersten Produkten der Synthese in der Pflanzenzelle

¹⁾ Auch über diesen Punkt gedenke ich demnächst eingehendere Mittheilung zu machen.

²⁾ Diese Berichte III, S. 63, 1870.

³⁾ Wenn unsere reducirende Substanz auch aus nicht grünen Organen chlorophyllhaltiger Gewächse gewonnen werden konnte, so lässt sich dies dahin erklären, dass ein Theil derselben bei ihrer Bildung gleich zu anderweitigen Synthesen verbraucht wird, ein anderer Theil jedoch (als Ueberschuss anzusehen) durch Diffusion sich im Zellsaft aller Gewebe zu verbreiten vermag und hier unverändert erhalten bleibt, oder einfacher Polymerisirungen eingeht.

⁴⁾ Vgl. Butlerow, Organische Chemie S. 267 u. 424.

gehören. Ebenso halte ich es für sehr naheliegend, dass das von Pringsheim¹⁾ entdeckte, in allen chlorophyllhaltigen Pflanzenzellen auftretende Hypochlorin in genetischem Zusammenhang mit dem Formaldehyd steht.

Die Hauptpunkte der hier referirten Untersuchung waren bereits festgestellt, als mir eine Arbeit von O. Loew und Th. Bokorny²⁾ zuging, worin die Beobachtung mitgetheilt wird, dass der protoplasmatische Inhalt lebender Pflanzenzellen, insbesondere auch der Chlorophyllapparat, eine sehr verdünnte alkalische Silberlösung zu reduciren vermag, wenn diese Lösung direkt in die Zellen hinein diffundirt; die Reaktion blieb aus bei Hefe und Spaltpilzen, während Schimmelpilze sich zweifelhaft verhielten. Aus der Schwärzung des Zelleninhalts schliessen die Verfasser auf das Vorhandensein einer CHO-Gruppe im Protoplasma. An Spirogyra-Fäden, welche fünf Minuten lang auf 50° erwärmt waren, ebenso an solchen, die, zwischen Fliesspapier abgetrocknet, eine Stunde lang in Aetherdampf verweilt hatten, konnte die Reaktion nicht mehr hervorgerufen werden; sie trat dagegen ein an Fäden, welche mit Veratrin oder essigsaurem Chinin behandelt waren, obwohl hierbei das Protoplasma in eine „merkwürdige Unordnung“ gerathen war.

Ich möchte glauben, dass die von den Verfassern beobachtete Silberabscheidung wenigstens theilweise auf die oben beschriebene flüchtige, aldehydartige Substanz zurückgeführt werden kann. Der Deutung aber, dass das Eintreten oder Ausbleiben dieser Silberreaktion durch den lebenden oder toten Zustand der Eiweissmoleküle bedingt sei, vermag ich mich nicht anzuschliessen. Das Chinin z. B. ist eins der heftigsten Gifte für lebendes Protoplasma; es zerstört dessen Struktur vollständig, und dass es in den damit behandelten Spirogyrafäden zur Wirkung gelangt war, geht aus den Angaben der Verfasser selbst hervor; das mit Chinin behandelte Protoplasma war also sicher abgetötet, als die Silberlösung hinzutrat, und dennoch schwärzte sich der Zelleninhalt. Wenn in anderen Fällen lebende Pflanzenzellen in einer wässerigen Veratrinlösung sich intakt erhielten, so ist das vermutlich nur eine Wirkung der Impermeabilität der Hautschicht des Protoplasma für diesen Giftstoff.

¹⁾ Jahrb. f. wiss. Bot. Bd. XII, 1881.

²⁾ Ein chemischer Unterschied zwischen lebendem und totem Protoplasma. Pflüger's Archiv XXV, S. 150.
