VII. Von besonders ungünstigem Einfluß auf die Lumineszenz ist die Druckwirkung, welche an den Massen das Auftreten einer Verreibungsfarbe veranlaßt. Eine andere Erscheinung als diese ist die Anlauffarbe, die nur durch die Wirkung des Lichtes hervorgerufen wird. Die Entstehungsursache ist somit für die Anlauffarbe die gleiche, wie für die Phosphoreszenz selbst, trotzdem aber scheinen beide nicht voneinander abhängig zu sein.

Zur Kenntnis der Entstehung der Korksubstanz;

von

S. Zeisel.

(Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Hochschule für Bodenkultur in Wien.)

Vor etwa einem Jahre hat M. v. Schmidt¹⁾ behauptet, festgestellt zu haben, daß die an sich glycerid-

¹⁾ Zur Kenntnis der Korksubstanz. III. Mitteilung. Monatshefte f. Chemie 1910, S. 347; vergl. auch I. Mitteilung, daselbst 1904, S. 277 und II. Mitteilung, das. 1904, S. 302. Die Untersuchung der Korksubstanz begann Herr v. Schmidt auf meine Veranlassung vor etwa 12 Jahren, führte sie unter meiner Leitung in dem mir untergestellten Institute bis 1906 durch und setzte sie von da ab außerhalb meines Laboratoriums selbständig fort. Die Prüfung der „regenerierten Korksubstanz“ auf ihre Undurchlässigkeit für Gase (Monatsh. f. Chemie 1910, S. 351) war der letzte Versuch, auf den ich Einfluß nehmen konnte. Der nachfolgende Teil der Arbeit kam mir erst durch die Publikation zur Kenntnis. Schon damals stiegen mir jene Bedenken auf, die ich heute vorbringe. Indes schienen mir die Mängel der Argumentation in logischer, wie in experimenteller Richtung so offenliegend, daß ich glaubte, von einer öffentlichen Kritik absehen zu dürfen. In jüngster Zeit machte ich jedoch die Erfahrung, daß den letzten Ergebnissen der Untersuchung v. Schmidts auch von ernst zu nehmender Seite bei weitem mehr Gewicht beigelegt wird, als ihnen bei genauerer Prüfung zugebilligt werden darf. Insbesondere besteht die Gefahr, daß die Behauptungen des genannten Autors unberichtigt in die chemische und biochemische Literatur übergehen könnten. So habe ich mich denn entschließen müssen, hier das Wort zu ergreifen, so peinlich mir dies aus mancherlei Gründen auch sein mag.

freie¹⁾ eigentliche Korksubstanz aus ursprünglich vorhanden gewesenen Glycerinestern der für den Kork charakteristischen Säuren entstehe²⁾, indem sich schließlich das Anhydrid der Phellonsäure und Polymere der übrigen Säuren, insbesondere der vorwaltenden Suberinsäure bilden. Er nimmt das Verdienst für sich in Anspruch, „das fast unlösbar scheinende Problem vom Wesen der Korksubstanz, trotz der Unmöglichkeit, sie im nativen Zustande zu isolieren, auf Umwegen ergründet und diese selbst aus ihren Bruchstücken aufgebaut zu haben.“ Gegenüber diesem Erfolge trete die nähere Untersuchung der im Korne (als Anhydride und Polymere) vorhandenen Säuren vollständig in den Hintergrund.

In Wirklichkeit ist, wie ich zeigen werde, v. Schmidt hinsichtlich der natürlichen Entstehungsweise des Korkes nicht über beweislose Vermutungen hinausgekommen.

Daß in den Chloroformextrakt des rohen Korkes neben anderem auch Glyceride übergehen, wurde bereits von Kügler³⁾ festgestellt, ebenso, daß nach Verseifung der Substanz des Chloroformextraktes etwa 10% vom Gewicht des Korkes an Palmitin- und Stearinsäure neben einer kleinen Menge von Phellonsäure erhalten werden. Dies wurde durch v. Schmidt bestätigt. Hingegen ist es ungewiß geblieben, ob die gesamte

¹⁾ II. Mitteilung a. a. O.

²⁾ Suberinsäure, Phellonsäure, Phloionsäure und nach v. Schmidt mindestens noch eine vierte Säure. Von diesen Spaltungsprodukten der Korksubstanz waltet die Suberinsäure bei weitem vor. Sie ist ein zähes Liquidum und konnte bisher in kein gut charakterisiertes Derivat übergeführt werden. Ihre Homogenität ist nicht erwiesen, somit auch die ihr zugeschriebene Zusammensetzung $C_{17}H_{34}O_8$ zweifelhaft. Am besten, wenn auch nicht erschöpfend, ist die Phellonsäure, $C_{31}H_{46}(OH)COOH$, bearbeitet. In sehr geringer Menge ist die von Gilson entdeckte gut krystallisierende Phloionsäure, $C_{11}H_{21}O_4$, vertreten, über welche weitere Aufschlüsse noch zu erwarten sind. Die vierte Säure wurde von v. Schmidt in der III. Mitteilung (a. a. O.) angekündigt, aber nicht beschrieben. Schon bei Gilson findet sich in dem Referate im Jahresber. über die Fortschritte der Chemie 1890, S. 2188, daß die Phellonsäure und Phloionsäure durch Wasseraustritt, die Suberinsäure wahrscheinlich durch Polymerisation in Körper übergehen, die in Chloroform nicht löslich sind. Nach v. Schmidt wird — was hier von Belang ist — Phellonsäureanhydrid von kochendem Chloroform ziemlich leicht gelöst.

³⁾ Arch. Pharm. 22, 217.

Menge dieser Säuren im Kork als Glycerinester vorhanden ist. Wie dem auch sei, so besteht doch kein Zwang, die in der Pflanze weit verbreiteten Fette in ursächlichen Zusammenhang mit der Entstehung der Korksubstanz zu bringen. Daß das Tripalmitin und Tristearin etwas mit der Bildung des Korkes zu schaffen haben, hat noch niemand, auch nicht v. Schmidt behauptet. Wenn jedoch letzterer gerade die Auffindung der Phellonsäure unter den Verseifungsprodukten der Stoffe des Chloroformauszuges als ganz besonders wichtig ansieht, so ist er den Beweis dafür vollständig schuldig geblieben, daß sie — ganz oder teilweise — als Glycerid ins Lösungsmittel eingegangen ist. Sie kann ebenso gut als freie Säure oder als Anhydrid im Korkgewebe existiert haben, welche beide in Chloroform löslich sind.

Wenn es wahr ist, daß die Korksubstanz aus den Glyceriden der zugehörigen Säuren entstanden ist und daß auch Reste solcher Glycerinester sich noch im älteren Korkgewebe vorfinden, dann ist zu erwarten, daß unter diesen auch das Suberinsäureglycerid anzutreffen sei und zwar umso sicherer, als ja unter den Spaltprodukten des Korkes die Suberinsäure der Menge nach weit überwiegt. Macht man die mehr als bloß wahrscheinliche Annahme, daß dieser Ester oder, vielleicht richtiger gesagt, die Glyceride der flüssigen Säuren des Korkes, welche vorläufig zusammen als Suberinsäure bezeichnet werden, in Chloroform löslich sind¹⁾, so hätte durch Verseifung der Substanzen des Chloroformauszuges neben Palmitin-, Stearin- und Phellonsäure in nicht zu übersehender Menge auch die sogenannte Suberinsäure erhalten werden müssen. Aber weder Kügler noch v. Schmidt haben solches beobachtet. Letzterer gibt ausdrücklich an: „Suberinsäure war im Chloroformextrakt des Korkes nicht nachzuweisen“. Man wird wohl zugeben müssen, daß dieser Umstand sehr gegen die Richtigkeit der uns beschäftigenden Glycerid-Hypothese spricht; man müßte denn seine Zuflucht zu der recht gezwungenen Hilfhypothese nehmen, daß gerade die Umwandlung des Suberinsäureglycerids in Korksubstanz im Gegensatz zum analogen Vorgang bei der

¹⁾ Das Glycerid der so weit wie möglich gereinigten „Suberinsäure“ wurde bisher nicht dargestellt.

Phellousäure restlos erfolgt. Hingegen ist das Fehlen der Suberinsäure im Chloroformauszuge ohne weiteres zu verstehen, wenn man sich an die Angabe Gilsons hält, daß Suberinsäure, unter Luftabschluß erhitzt, wahrscheinlich durch Polymerisation, in Körper übergeht, welche in Chloroform nicht löslich sind, eine Angabe, welche sich auch bei v. Schmidt vorfindet: „Sie¹⁾ . . . verwandelt sich beim Erhitzen in eine vollkommen unlösliche elastische, eingetrocknetem Leinöl nicht unähnliche Masse.“ Wenn man hieran anknüpfend die naheliegende Annahme macht, daß der Kork seine Säuren ausschließlich in jenen Formen enthält, in welche sie auch durch Erhitzen übergehen, dann ist das Auftreten der Phellonsäure und zugleich das Fehlen der Suberinsäure im Chloroformextrakt ungezwungener und demnach besser erklärt, als durch die Glyceridhypothese. Dann verliert aber auch diese den letzten Rest von Berechtigung.

Diesen Ausführungen könnte vielleicht entgegengehalten werden, daß nach v. Schmidt aus dem Erhitzungsprodukte von „einigen Grammen“ des Gemisches der rohen Fettsäuren des Korkes²⁾ eine Masse entsteht, „aus welcher durch kein wie immer geartetes indifferentes Lösungsmittel irgend etwas ausgezogen werden konnte“, demnach auch nicht mittels Chloroforms Phellonsäureanhydrid, dessen Gegenwart in dem unlöslichen Produkte durch die beobachtete Wasserabspaltung bei dessen Bildung ziemlich sichergestellt erscheint, daß demnach in Übertragung des Gesagten auf den Kork dieser kein Phellonsäureanhydrid an das genannte Lösungsmittel abgeben kann. Dabei könnte man sich vorstellen, daß diese, an sich lösliche Verbindung durch Umhüllung mit der unlöslichen und impermeablen Form der Suberinsäure vor dem Angriff des Lösungsmittels vollkommen geschützt sei.

Die Berechtigung dieses Gegeneinwandes könnte ich nicht anerkennen. Denn v. Schmidt hat, wie ich mich deutlich er-

¹⁾ Nämlich die „Suberinsäure“.

²⁾ Die Bezeichnung „Fettsäuren“ für die als Spaltstücke des Korkes auftretenden Säuren scheint mir nicht zulässig, weil man gegenwärtig mangels genauerer Kenntnis derselben nicht wissen kann, in wie weit sie sich den eigentlichen Fettsäuren ähnlich verhalten.

innere, die Prüfung der Unlöslichkeit jenes Produktes nur mit sehr kleinen Substanzmengen und bestimmt nicht quantitativ durchgeführt. Auch hat er es verabsäumt, das Produkt der Einwirkung des Lösungsmittels in ähnlich feiner Verteilung zu unterwerfen wie den Kork, der immer als Mehl extrahiert wurde. Infolgedessen geht die Vergleichbarkeit der Löslichkeitsbeobachtungen an beiderlei Objekten verloren. Abgesehen davon kann im natürlichen Kork die freie Phellonsäure oder ihr Anhydrid ein Bestandteil des Inhaltes der Korkzellen sein, welcher, durch Demolierung derselben bloßgelegt, für das Lösungsmittel zugänglich wird. Von anderen hierher gehörigen Möglichkeiten möchte ich vorläufig nicht sprechen, um nicht gar zu weitläufig zu werden.

Wenn ich den Beobachtungen v. Schmidts über das angeblich vollkommen unlösliche Mischprodukt mißtraue, dann habe ich vielleicht nicht das Recht, wenn es mir so paßt, die in ähnlich ungenauer Weise festgestellte Unlöslichkeit der umgewandelten Suberinsäure für erwiesen zu halten. Dies hieße in unzulässiger Weise den Maßstab wechseln. Bezüglich dieses Punktes liegt jedoch eine übereinstimmende Beobachtung Gilsons vor. Außerdem müßte ja, wenn man mit v. Schmidt die Identität des natürlichen und des regenerierten Suberins annimmt, die angeblich polymerisierte Suberinsäure hier wie dort sich gleich verhalten. Wenn sie, wie v. Schmidt bestimmt angibt, vom Kork nicht an Chloroform abgegeben wird, dann muß auch die künstlich veränderte Suberinsäure in demselben Lösungsmittel unlöslich sein und umgekehrt. Dabei darf nicht übersehen werden, daß v. Schmidt vom Standpunkte seiner Hypothese aus für die Auffindung der Suberinsäure im Chloroformextrakte interessiert war und auch Gelegenheit hatte, größere Mengen desselben zu verarbeiten. Es ist daher sehr unwahrscheinlich, daß er an der Suberinsäure vorbeigegangen wäre, wenn sie unter den Verseifungsprodukten der in Chloroform löslichen Stoffe vorhanden gewesen wäre.

Das Korkproblem ist denn doch, wie man sieht, schwieriger, als v. Schmidt sich es vorgestellt hat. Seine Lösung setzt die Anwendung exakter Methoden, sorgfältigste Beobachtung, präzise Wiedergabe der letzteren und deren angemessene Deutung

voraus. Ich kann zu meinem Bedauern nicht zugeben, daß der genannte Autor diesen unerläßlichen Forderungen auch nur einigermaßen gerecht geworden ist.

Die von mir bisher vorgebrachten Einwände treffen das eigentliche Thema der Abhandlung v. Schmidts: die vermeintlich erwiesene Entstehung des natürlichen Suberins aus den Glyceriden der für den Kork charakteristischen Säuren. Andere, nebenher laufende Mängel der besprochenen Arbeit sollen nur ganz kurz berührt werden.

Es scheint mir unzulässig, schlechtweg von der „Polymerisation“ einer Carbonsäure zu sprechen, wenn das Umwandlungsprodukt den Säurecharakter nicht mehr zeigt, wie das bei der „Suberinsäure“ nach Gilson und v. Schmidt der Fall ist. Der erste, der in dieser Sache diese Bezeichnung mißbraucht hat, ist Gilson. Von diesem haben ihn Czapek in seinem bekannten Handbuch und zuletzt v. Schmidt übernommen. Wenn diesbezüglich von letzterem zum Vergleiche die Eläomargarinsäure herangezogen wird, so muß dagegen bemerkt werden, daß sämtliche Modifikationen dieser Substanz ausgesprochene Säuren sind und daß kein Anlaß vorliegt, an eine Polymerisation derselben zu glauben. Maquenne hält die höchstschmelzende Eläormargarinsäure für stereochemisch isomer mit der niedriger schmelzenden. Dies dürfte auch bezüglich der flüssigen Modifikation zutreffen.

Der Glyceridcharakter der angeblich mit Glycerin veresterten Säuren des Korkes wurde nicht analytisch nachgewiesen und ebensowenig das vollständige Verschwinden des Glycerinrestes aus dem Erhitzungsrückstande der angeblichen Glycerinester. Dem Versuche geht daher jede Beweiskraft ab. Auch erscheint es befremdlich, daß die gemischten Glyceride jener Säuren eine „krystallinische Beschaffenheit“ gehabt haben sollen, da im besten Falle ihr Hauptbestandteil das Suberinsäureglycerid gewesen sein kann, von der Suberinsäure jedoch bislang keinerlei krystallisierte Abkömmlinge dargestellt werden konnten. Es erscheint daher höchst unwahrscheinlich, daß gerade das Glycerid dieser Säure ohne weiteres krystallisiert zu erhalten gewesen ist, zumal wenn sie nur — wie hier — in unreinem Zustande verarbeitet worden ist.

Eine Analogie zwischen der Entstehung der unlöslichen Produkte durch Erhitzen der Säuren des Korkes bei Luftabschluß mit der bekannten Erhärtung der trocknenden Öle besteht gegen v. Schmidt schon darum nicht, weil der letztere Vorgang eine Oxydation in sich schließt, welche beim ersteren unmöglich ist usw.

Es scheint mir geradezu selbstverständlich, daß der biochemischen Erforschung des Korks, somit auch der Aufklärung seiner natürlichen Entstehungsweise aus anderen Stoffen die Erkenntnis seiner chemischen Beschaffenheit vorangehen muß. Zu dieser kann man doch wohl kaum auf einem anderen Wege gelangen, als indem man zunächst die Komponenten des Suberins möglichst exakt und gründlich rein chemisch bearbeitet. Dann erst wird es möglich sein, durch vergleichende chemische Untersuchungen einer Anzahl von verschiedenen Korkarten zu einer gut fundierten chemischen Charakteristik der Korksubstanz zu gelangen und schließlich an der Hand von entwicklungsgeschichtlich-chemischen Studien die Frage zu beantworten: woraus und wie entsteht der Kork?