

Studien über die Herbstfärbung der Blätter und über Bildungsweise der Pflanzensäuren.

Zwei dunkle Punkte im Gebiete der Pflanzenphysiologie vereint Carl Kraus zu einem Untersuchungsobject, indem er vor der Untersuchung der Herbstfärbung der Blätter zur Untersuchung der Bildungsweise der Pflanzensäuren geführt wird. — Bis jetzt liesse sich allenfalls eine befriedigende Erklärung für das Gelbwerden der Blätter beibringen, aber warum diese in einem Falle gelb bleiben und im andern roth oder braun werden, darüber musste man eine wahre Antwort schuldig bleiben. — So verschieden und so constant diese Färbungen bei manchen Arten sind, lässt sich doch nach einer oberflächlichen Betrachtung die Behauptung aufstellen, dass jedes Blatt und jede Zelle jede dieser beliebigen Färbungen annehmen kann, indem die nöthigen Grundbedingungen in jeder Zelle vorhanden sind. Die herbstlichen Färbungen lassen sich mit wenigen Ausnahmen auf eine dreifache chemische Grundlage zurückführen, indem die gelbe Färbung durch die Veränderung des Chlorophylls, die braune und rothbraune durch Umlinbildung der in den Blättern zurückgebliebenen Kohlehydrate entstehen, während als Chromogen der rothen Färbung die Oxyphensäure zu bezeichnen ist. Erlischt im Herbste die Protoplasmathätigkeit, so wird der diffundirende Sauerstoff nicht mehr zu Lebenszwecken verbraucht, sondern er verändert die organischen Bestandtheile der Blätter und zwar zunächst das Chlorophyll, was auch damit übereinstimmt, dass häufig die Blätter der Bäume noch während der Vegetationszeit gelb werden, wenn deren Zellen aus irgend einem Grunde die Assimilationsfähigkeit verlieren oder darin geschwächt werden. Die vorhandenen Pflanzensäuren mögen auch wohl die Veränderung des Chlorophylls mit bedingen. Es findet bei Nacht allerdings auch keine Assimilation statt, wo aber das Wachsthum der Organe als andere verbrauchende Thätigkeit stärker auftritt. Die Oxydation des Chlorophylls ist im Herbste um so leichter möglich, da die Oberfläche der Blätter mit einer schützenden fettigen Materie überzogen ist, die sich verändert, je näher die Periode des Gelbwerdens oder überhaupt der Herbst heranrückt. Grüne Blätter nehmen nach dem Eintauchen in Aether die Farbe abgestorbener Blätter an der Luft an. Uebrigens muss die Umänderung des Chlorophylls eine vollkommene und durchgreifende sein, da durch kein Mittel die grüne Farbe wieder herzustellen ist.

Die Extracte herbstlich gerötheter oder beliebig gefärbter Blätter geben die bekannten Reactionen der Oxyphensäure. Diese Säure hat eine merkwürdige Umwandlungsfähigkeit. Lässt man dieselbe mit Citronensäure an der Luft stehen, so tritt eine schöne rothe Färbung ein, giebt aber anfangs noch die gewöhnliche Reaction. Erst nach längerem Stehen giebt sie mit Eisenchlorid nicht mehr die smaragdgrüne Färbung; sie verhält sich hierin wie die gewöhnlichen gepressten rothen Pflanzensäfte. Schwach rothgefarbter Auszug der rothen Zweige von *Cornus sanguinea* giebt, mit Citronensäure versetzt, dieselbe intensive Färbung, wie sie die Früchte von *Berberis vulg.* enthalten. Aus dem Einflusse der Pflanzensäuren auf die Oxyphensäure folgt, dass rothe Säfte nur in solchen Pflanzen vorkommen können, welche reich an Pflanzensäuren sind. Diejenigen rothen Farbstoffe, welche sich als Chromogen von dem Pyrocatechin herleiten, sind jedenfalls in steter Veränderung begriffen und daher als chemische Körper schwer festzustellen, vielleicht ist kein rother Farbstoff der einen Pflanze mit dem einer zweiten gleich, vielleicht nicht einmal in ein und derselben Pflanze während der Dauer seines Vorhandenseins. Zwar ist Luftzutritt nöthig, aber Oxydation allein scheint doch nicht der Grund zur Ueberführung des Chromogens in Pigment zu sein.

Warum die einen Blätter roth werden und andere gelb bleiben, hat denselben Grund, aus dem viele Blätter gelb abfallen, aber auch ganz oder theilweise roth werden können, wo dann die Zellen neben Xanthophyllkörnern mit rothem Saft gefüllt sind. Es beruht auf dem grösseren oder geringeren Verluste, welchen die einzelnen Zellen im Herbste bei dem Rücktritt der Stoffe in den Stamme an ihren Inhalte und dessen Lösungsmittel erleiden.

Die Loslösung der Blätter erfolgt in einer im Spätsommer oder im Herbste angelegten Gewebsschicht. Die Verminderung oder gänzliche Aufhebung der Transpiration im Herbste ruft eine Stockung des flüssigen Zelleninhalts der Blätter hervor, deren weitere Folge das Entstehen von reichlichen Mengen organischer Säure ist, die die Intercellularsubstanz der Zellen der Trennungsschicht auflöst, wodurch die Zellen dieser Gewebsschicht sich theilweise, stets aber mit unverletzten Zellmembranen von einander abhalten und so unmittelbar die Loslösung des Blattes vom Stamme bewirken. Die Transpiration ist nicht bloss von der Temperatur der Oberfläche der Pflanze abhängig, sondern auch nach dem individuellen Charakter der Pflanze und von der chemischen

und physikalischen Bodenbeschaffenheit. In Folge verschiedener Transspiration bei den Blättern verschiedener Pflanzen, wird das Blatt verschieden vom Stamme getrennt werden, oder es werden bald mehr bald weniger von seinen Inhaltstoffen zurückbleiben. Je mehr aber zurückbleibt, um so mehr ist den nun folgenden chemischen Veränderungen im absterbenden Blatte unterworfen. Gelb abfallende Blätter sind trockener und mithin auch wasserärmer, als die roth werdenden, weil viel mehr Stoff und somit auch mehr Wasser in den Stamm zurückgetreten ist. Aus dieser Verschiedenheit in der Transspiration und der dadurch bewirkten Verschiedenheit in der Bildung der Trennungsschicht lässt sich die grosse Verschiedenheit in der Herbstfärbung der Blätter nach Art, klimatischen und Bodenverhältnissen erklären.

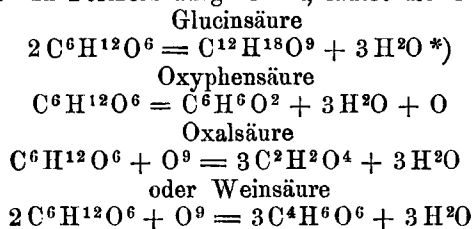
Auch bei den jungen Trieben der Sträucher, welche sich im Herbste röthen, ist diese Veränderung auf Oxyphensäure zurückzuführen und ist hier der anatomische Bau der Oberfläche der betreffenden Pflanzentheile, Rinde und Epidermis, von bedingendem und unterscheidendem Einflusse. — In den braunen oder rothbraunen Blättern bleiben in den Zellen grosse Massen krümliger Substanz zurück. Extracte solcher Blätter sind wie alle andern bloss kurze Zeit zur Anwendung von Reagentien tauglich, weil sie sich rascher dunkler färben; anfangs geben sie die Reaction der Oxyphensäure. Bei der Oxydation an der Luft geben sie braune Absätze, die sich in den Zellen des bereits längere Zeit abgestorbenen Blattes finden; je mehr ein Blatt auf diese Weise oxydirt ist, um so weniger färbt sich das Extract an der Luft.

Jede Zelle kann die beliebige Herbstfärbung annehmen, weil jede die dazu nöthigen Bedingungen, Chlorophyll, Kohlehydrate und Oxyphensäure in sich schliesst. Mit Hülfe des Mikroskops lassen sich in etwa rothgefärbten Blättern, die dem blossen Auge noch einfarbig erscheinen, neben den Zellen, welche neben der rothen Flüssigkeit noch Xanthophyllkörner enthalten, auch noch solche finden, die bloss Xanthophyll führen, so wie auch solche mit braunrothem oder braunem Inhalte. Bei den herbstlich gerötheten Blättern lässt sich behaupten, dass die Farbstoffe in der Regel keineswegs ihren Sitz in der Epidermis haben, sondern entweder in den pallisadenförmig stehenden Zellen der oberen oder dem merenchymatischen Gewebe der untern Blatthälfte. Die schwärzlichen Färbungen rühren entweder von einer Humification zurückgebliebener Kohlehydrate oder von dem Gerbstoffgehalte der Blätter her und finden sich in den Zellen schwarze Massen abgelagert.

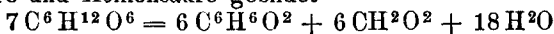
Eine weingeistige Chlorophylllösung, mit Gerbstoff versetzt, wird an der Luft dunkelschwarzbraun. Diejenigen dunkeln Färbungen, die durch Tödtung jener Pflanzentheile durch den Frost entstanden, sind auf dieselben Gründe zurückzuführen; es entstehen überhaupt derartige Färbungen in durch Gift oder Electricität abgestorbenen Pflanzentheilen auf dieselbe Weise. Das abgestorbene Protoplasma lässt den Saft herausfiltriren, das Blatt wird schlaff und die Säfte erleiden eine chemische Veränderung, einen Humificationsprocess.

Bei einigem Nachdenken muss der Zusammenhang im Vorkommen zwischen Oxyphensäure und Pflanzensäuren auffallen. Die Oxyphensäure ist überall von Pflanzensäuren begleitet: in den herbstlich veränderten Blättern von Oxalsäure, in den jungen Trieben und assimilirenden Blättern findet sich eben diese oder andere Pflanzensäuren; die sauren Blätter und Beeren sind auch am schönsten roth gefärbt, oder am reichlichsten mit veränderter Oxyphensäure versehen.

Durch Behandlung von Traubenzucker mit Alkalien zer setzt sich derselbe, wie so viele Kohlehydrate unter Bildung verschiedener Körper und wobei Glucinsäure als Hauptproduct auftritt. Diese Umsetzung wird jedoch gleichzeitig von einem Reductionsprocesse begleitet, wo Brenzcatechin gebildet wird. Schützt man die Flüssigkeit vor dem Zutritt von Sauerstoff und neutralisirt mit Schwefelsäure oder HCl und schüttelt nach dem Erkalten mit Aether, so wird von letzterem neben braunen harzigen Körpern Brenzcatechin aufgenommen. In Formeln ausgedrückt, lautet die Umsetzung:



Durch Einwirkung von Wasser im zugeschmolzenen Glasrohre auf schwedisches Filtrirpapier, Stärkemehl, Rohrzucker, Milhzucker wird ebenfalls Brenzcatechin neben Ameisensäure und Kohlensäure gebildet

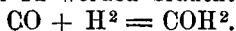


Es ist dies ein Beweis, dass es auf die Heftigkeit der Umsetzung ankommt, und es steht in der Theorie der Annahme nichts entgegen, dass man durch die Einwirkung verschied-

*) O = 16.

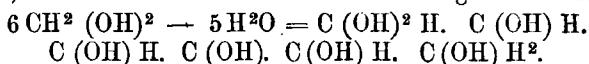
dener Temperaturen, die Gegenwart, von Wasser entziehenden Mitteln oder H^2O verbrauchende chemische Processe, überhaupt durch veränderte Versuchsbedingungen dahin kommen wird, wenigstens die physiologisch wichtigen Pflanzensäuren als aus dieser Umsetzung hervorgehend experimentell nachzuweisen.

Es ist sicher, dass unter allen Umständen in den Pflanzen Zucker und seine Anhydrite entstehen, während das Vorkommen der Säuren je nach der Art der Pflanzen, ihren besonderen Theilen und ihrem Alter ein verschiedenes ist. Der scheinbare Widerspruch, dass Oxalsäure kein Oxydationsproduct von Zucker oder einer ähnlichen Substanz sein könne in Körpern, in welchen Kupferoxydsalz reducirt, in welchen Kohlensäure unter Sauerstoffentwicklung zersetzt, in welchen überall Desoxydationsvorgänge gesehen werden, hebt sich durch die Beziehung zur Oxyphensäure von selbst. — Einige Früchte behalten während des Reifens ihr Chlorophyll, andere verlieren diese Voraussetzung der Assimilation gerade in dem Maasse, als sie süsser werden, und während eine Entstehung der Kohlehydrate der Früchte aus Säuren eine assimilirende Thätigkeit voraussetzt, werden bekanntlich abgenommene Früchte beim Liegen süsser, wo von Assimilation nicht die Rede mehr sein kann. Auf künstlichem Wege hat man noch nie aus Pflanzensäuren einen zuckerhaltigen Körper dargestellt und die mikroskopische Verfolgung des Assimilationsprocesses zeigt immer das Auftreten kleinerer Stärkekörnchen in den Chlorophyllkörnern. Vielfach ist auf die Aehnlichkeit zwischen Blutfarbstoff und Chlorophyll hingewiesen, weshalb es auch wahrscheinlich erscheinen muss, dass das Chlorophyll ebenso wie Hämoglobin CO bindet. Wird Chlorophyll, welches mit CO^2 umgeben ist, vom Sonnenlicht getroffen, so scheint die Kohlensäure dieselbe Dissociation zu erleiden, wie in hoher Temperatur, indem O entweicht und CO mit dem Chlorophyll verbunden bleibt. Die einfachste Reduction des CO ist die zum Aldehyd der Ameisensäure, indem nur Wasserstoff aufgenommen zu werden braucht:



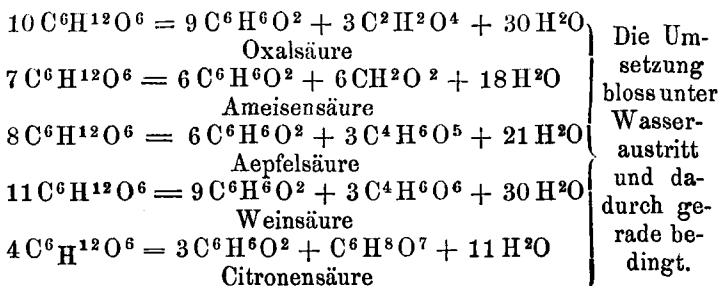
Dieses Aldehyd kann sich unter dem Einflusse des Zelleninhaltes ebenso polymerisiren, wie es durch Alkalien polymerisirt wird und dadurch in Zucker verwandeln und unter Wasser austritt in das Anhydrit desselben, das Stärkekorn. — In Gasform hat das Formaldehyd die Zusammensetzung COH^2 und lässt sich in wässriger Lösung als $CH^2(OH)^2$ ansehen. Nimmt man an, dass je ein HO eines Moleküls mit

je einem H eines anderen Wasser bildet und dass die dadurch frei gewordene C — Affinitäten sich mit einander verbinden, so bekommt man bei 6 Molekülen folgende Gleichung:



Die Beziehungen von Oxyphensäure, Pflanzensäuren und Kohlehydraten sind einfach: sie stehen in genetischer Beziehung zu einander, lassen sich von einander ableiten durch die physiologisch bedeutungsvollen und durch Thatsachen bewiesenen Einflüsse der Anhydritbildung, sowie auch einer Accumulation der Sauerstoffatome, wobei immer der aus mehreren Molekülen eines Kohlehydrates gleichzeitig austretende O sich in einem Moleküle anhäuft und dadurch die Spaltung mehrerer Moleküle einer Pflanzensäure bewirkt, während das reducirte Kohlehydrat die Oxyphensäure ist. Häuft sich z. B. der frei werdende Sauerstoff in einem Moleküle Traubenzucker an, so wird derselbe gespalten.

In empirischen Formeln:



Natürlich ist die Zersetzung der Kohlehydrate selbst wieder abhängig ausser von der Einwirkung des Eiweissstoff bereitenden, daher Sulphate, Phosphate und Nitrate verbrauchenden Protoplasmas, von der Gegenwart unorganischer Basen, also ohne Basen keine Säuren. Die ganze Umwandlung lässt sich durch eine Art prädisponirender Wahlverwandtschaft bedingt vorstellen. Jedenfalls werden junge Triebe, wo der Verbrauch an unorganischen Stoffen, und in Folge dessen deren Zuleitung an diese Orte, am stärksten ist, auch viele Pflanzensäuren gebildet werden. Der Gehalt an dieser ist in den Organen am grössten, die die Assimilation vermitteln. Eine Folge dieser reichlichen Bildung von Pflanzensäuren ist verhältnissmässig reichlicheres Vorhandensein von Oxyphensäure in den jungen Trieben; da aber die Epidermis

und Cuticula derselben gegenüber der Sauerstoffeinwirkung der Luft noch nicht resistent genug ist, so finden wir unter Mitwirkung der Pflanzensäuren in vielen Frühjahrstrieben die Blätter roth gefärbt, das Brenzcatechin in Erythrophyll übergeführt. Die Oxyphensäure wird man nur in einer in voller Lebens-thätigkeit begriffenen Pflanze suchen dürfen; vielleicht darf man auch nicht einmal in assimilirenden Organen eine grössere Anhäufung erwarten, wenn mit der Erzeugung eine rasche Verwendung in der Pflanze, eine Ueberführung in andere Verbindungen verknüpft ist. Dass sie bloss ein Abfallstoff sei, ist bei ihren nahen Beziehungen zu anderen Stoffen nicht wahrscheinlich, im Gegentheil bildet sie vielleicht die chemische Grundlage für viele in der Pflanze sich findende Stoffe. Die entstehenden Pflanzensäuren sind nicht als unabweisbare Abfälle bei dem Processe der Assimilation anzusehen, sondern sie sind unentbehrlich für die chemische Thätigkeit der Pflanze, indem sie die Zersetzung der in die Pflanze eintretenden Salze bewirken und ist ihre Entstehung wohl gerade durch die Gegenwart dieser Salze bewirkt, während die Zersetzung der Salze nothwendig gemacht wird durch assimilirende Thätigkeit der Pflanze. (*Neues Repertorium für Pharmacie von Buchner. Bd. XXII. S. 273.*) C. Sch.

II. Kleine Mittheilungen.

Aesculus Pavia

wird in Südamerika für giftig gehalten. Batchelor hat in den Samenlappen ein Glukosid gefunden, welches in der That giftig wirkt. Mit Schwefelsäure destillirt, giebt dasselbe Valeriansäure. (*The Pharmac. Journ. and Transact. April 1873. p. 849.*) Wp.

Oelemulsionen

werden nach Rogersan am haltbarsten mit Tragantschleim dargestellt. Zu letzterem wählt man die beste Qualität. Das Verhältniss ist $2\frac{1}{2}$ Unze auf 1 Gallone Wasser. Die Halt-