

25. Th. Curtius und J. Reinke: Die flüchtige, reducirende Substanz der grünen Pflanzentheile.

(Vorläufige Mittheilungen aus dem chemischen und dem botanischen Institut der Universität Kiel).

Eingegangen am 26. März 1897.

Vor 17 Jahren hat der eine von uns (R.) in einer gemeinsam mit L. KRÄTZSCHMAR ausgeführten Untersuchung festgestellt, dass in den chlorophyllhaltigen Pflanzen Substanzen von den Eigenschaften der Aldehyde in allgemeiner Verbreitung vorkommen, während sie den Pilzen fehlen. Die bezüglichlichen Beobachtungen wurden in nachstehenden Aufsätzen veröffentlicht:

1. J. REINKE: Der Process der Kohlenstoffassimilation im chlorophyllhaltigen Protoplasma. Untersuchungen aus dem botanischen Laboratorium in Göttingen. Heft II, S. 185 ff. (1881).
2. J. REINKE und L. KRÄTZSCHMAR: Ueber das Vorkommen und die Verbreitung flüchtiger reducirender Substanzen im Pflanzenreiche. Ebenda Heft III, S. 59 ff. (1883).
3. J. REINKE: Ueber aldehydartige Substanzen in chlorophyllhaltigen Pflanzentheilen. Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft, Jahrgang XIV, Heft 15 S. 2145 (1881).
4. J. REINKE: Die reducirenden Eigenschaften lebender Zellen. Ebenda Jahrgang XV, Heft 2, S. 107 ff. (1882).

Den Anlass zu der Prüfung auf das Vorkommen von Aldehyden in grünen Blättern hatte die bekannte Theorie BAEYERS gegeben, wozu nach Formaldehyd das Reductionsproduct der Kohlensäure in den Pflanzen sein sollte. REINKE ging von dem Gedanken aus, dass, wenn auch — bei Annahme jener Hypothese — die entstehenden Molecüle Formaldehyd der grossen Mehrzahl nach zu Kohlehydrat würden condensirt werden, doch vielleicht ein Rest unverbunden oder zu Condensationsproducten von geringerem Moleculargewicht vereinigt durch Destillation sich werde nachweisen lassen. Bei Prüfung hierauf gelang die Entdeckung allgemein im Pflanzenreiche verbreiteter flüchtiger und zugleich reducirender Körper, in Bezug auf die es kaum einem Zweifel unterliegen konnte, dass sie zu den Aldehyden gehören. Dass in ihnen thatsächlich Formaldehyd nachgewiesen sei, ist von REINKE nirgends behauptet worden und nur das Ergebniss missverständlicher

Auffassung gewesen. (Man vergleiche darüber Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 1882, S. 108).

Reducirende Substanzen giebt es ja in den Säften der Pflanzen in Menge. Dass die in den oben citirten Aufsätzen nachgewiesenen Stoffe zur Gruppe der Aldehyde gehörten, wurde hauptsächlich daraus gefolgert, dass sie flüchtig waren, dass sie aus dem Brei zerkleinerter Blätter sowohl unmittelbar, als auch nach erfolgter Neutralisation¹⁾ sich abdestilliren liessen. Sowohl wegen dieser Eigenschaften als auch wegen ihrer allgemeinen Verbreitung im Pflanzenreiche (mit Ausnahme der Pilze) mussten sie für die Erkenntniss des vegetabilischen Stoffwechsels von grosser Bedeutung sein.

Das allgemeine Vorkommen der in Rede stehenden Substanzen berechnete zu dem Schlusse, dass dieselben zu den unerlässlichen Stoffwechselproducten der chlorophyllhaltigen Gewebe gehören; aus ihrer Aldehydnatur liess sich folgern, dass hier besonders reactionsfähige Körper der Pflanzenzelle vorlagen.

Folgende Einzelheiten mögen aus den früheren Beobachtungen noch hervorgehoben sein.

Trotz ihrer Uebereinstimmung in dem Verhalten gegen Silberoxyd und FEHLING'sche Lösung hatte es nach dem Grade der Flüchtigkeit den Anschein, dass in verschiedenen Pflanzen etwas von einander abweichende Aldehyde gebildet würden. Bei der grossen Mehrzahl der untersuchten Gewächse verflüchtigte sich der gesammte Aldehyd mit den ersten Cubikcentimetern Wasser, die aus einem grösseren Kolben abdestillirt wurden; bei den Pappeln und Weiden hingegen erwiesen sich die letzten Theile des Destillats annähernd ebenso reich an Aldehyd als die ersten. Sonst zeigten die einzelnen Arten grosse Verschiedenheit in Bezug auf das in ihren Blättern enthaltene Quantum an flüchtiger reducirender Substanz, dieselbe wechselt auch bei einer und derselben Art mit der Jahreszeit; immer ward aber aus einem grossen Haufen von Blättern eine nur sehr geringe Ausbeute erhalten. Zu den ergiebigsten Quellen der Substanz gehören der Weinstock, die Robinie, der Ahorn, die Esche, die Silberpappel. —

Versuche, die darauf gerichtet waren, etwas über den Zusammenhang zwischen diesen Stoffen und dem Chlorophyll, bezw. der Chlorophyllfunction zu ermitteln, lieferten folgendes Ergebniss. Im Dunkeln erzogene und somit etiolirte Keimlinge von Dicotylen (*Lupinus*, *Impatiens*, *Phaseolus*, *Helianthus*) enthielten keine Spur von Aldehyd; nachdem aber solche aldehydfreie Keimlinge von *Impatiens* eine Zeit lang an's Licht gestellt worden waren, reducirte ihr Destillat deutlich FEHLING'sche Lösung. Auch im Dunkeln gezogene Keimlinge von

1) Neutralisirt wurde deswegen, damit die im Pflanzenreich verbreitete Ameisensäure nicht mit in das Destillat übergehen sollte.

Coniferen, die ja bekanntlich ihr Chlorophyll im Dunkeln ausbilden, ergaben keine Anwesenheit von Aldehyd.

Hieraus dürfte folgen, dass bei den untersuchten Pflanzen die Aldehyde nicht nur von der Chlorophyllbildung, sondern auch von der Lichtwirkung abhängig sind.

Bewurzelte Sträucher von *Symphoricarpus*, *Cornus*, *Ligustrum*, *Lonicera* und *Ribes*, deren Blätter reichlich Aldehyd enthielten, wurden 6 bis 10 Tage in's Dunkle gestellt; ihre Blätter ergaben dann kein reducirendes Destillat mehr, der Aldehyd war verschwunden. Die im Dunkeln aldehyd leer gewordenen Sträucher von *Symphoricarpus* und *Ligustrum* — bei den Versuchs-Exemplaren der übrigen Arten waren nicht mehr genügend Blätter vorhanden — wurden wieder an's Licht gestellt, und nach einigen Tagen war wieder Aldehyd im Destillate der Blätter nachweisbar. Die flüchtige reducirende Substanz der Blätter war also durch den Aufenthalt der Pflanzen im Dunkeln zum Verschwinden gebracht, durch nachfolgende Belichtung von Neuem erzeugt worden. —

Die Hauptfrage musste fortan sein: Welches ist die chemische Zusammensetzung der in Rede stehenden Körper. Erst nach Feststellung ihrer chemischen Natur konnten weitere Untersuchungen über ihre physiologische Bedeutung in der Pflanze Erfolg verheissen.

Der chemischen Untersuchung erwächst eine Schwierigkeit daraus, dass man grosse Mengen von Pflanzenblättern verarbeiten muss, um die Substanz in einer für eine erschöpfende Untersuchung ausreichenden Menge zu gewinnen; auch fehlte es noch an jeder Methode zu ihrer reinlichen Abschneidung. Indessen war der Eine von uns (R.) in den Jahren 1883 und 1884 in Göttingen mit Vorbereitungen für die Darstellung der Substanz im Grossen beschäftigt, als diese Bemühungen durch seine Versetzung nach Kiel unterbrochen wurden, wo derselbe zunächst von ganz anderen Aufgaben in Anspruch genommen war. Später jedoch fasste er in Gemeinschaft mit TH. CURTIUS den Plan, die unterbrochene Arbeit wieder aufzunehmen, wobei dann CURTIUS naturgemäss die chemische Feststellung der Substanz, REINKE die Ermittlung ihrer Bedeutung im Stoffwechsel der Pflanze zugefallen sein würde. Leider erfuhr auch diese erneute Untersuchung vor ihrem Abschluss durch die Berufung von CURTIUS nach Bonn eine abermalige Unterbrechung, so dass sich zur Zeit nicht absehen lässt, wann die bezüglichen Arbeiten wieder aufgenommen werden können. Indessen sind die von CURTIUS gewonnenen Resultate wenigstens für die Botanik von hohem Interesse, sie ermöglichen namentlich eine sichere Beweisführung, dass wirklich Aldehyde vorliegen, sie ermöglichen auch eine quantitativ genaue Abscheidung der Substanz aus den Destillaten, so dass die Mittheilung dieser Untersuchung gewiss allgemein willkommen sein wird, auch wenn die chemische Bestimmung

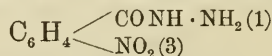
wegen zu spärlichen Materials bislang nicht vollständig gelingen konnte.

(Nachstehend folgen die von TH. CURTIUS gewonnenen Ergebnisse:)

Die Blätter von Akazien, Pappeln, Silberpappeln, Ahorn, Eschen wurden in den Kreis der Untersuchung gezogen. Der durch Zerkleinerung gewonnene Brei wurde frisch in verzinnter Destillirblase so lange mit Wasserdampf behandelt, bis keine, ammoniakalische Silberlösung reducirende Substanz mehr übergang. Man muss unter Umständen mehr als 8 Liter Condenswasser auffangen, bis dieser Punkt erreicht ist. Im Allgemeinen genügt es, 3 bis 4 Liter zu sammeln. Die zunächst übergelenden Wassermengen sind am reichsten an der gesuchten Substanz.

Wenn man ein so erhaltenes Blätterdestillat mit etwas weingeistigem Phenylhydrazin durchschüttelt, so entsteht nach einiger Zeit eine gelbe Trübung. Nach eintägigem Stehen setzt sich eine rothbraune, schmierige Substanz auch dann ab, wenn man weniger Phenylhydrazin zugesetzt hat, als zur vollständigen Fällung nöthig war. Aus dieser Schmiere ist kein krystallisirter Körper zu erhalten.

Anders verhalten sich die Säurehydrazide $R \cdot \text{CONHNH}_2$ gegen diese Blätterdestillate. Man löst diese Hydrazide in heissem Alkohol und trägt diese Lösung unter schnellem Umschütteln in das gewöhnlich sehr verdünnte wässrige Destillat ein. Da auf etwa 2 Liter Destillat immer nur etwa 2 g Hydrazid in Anwendung kommen, scheidet sich das letztere, auch wenn es an und für sich in Wasser schwer löslich ist, aus einer ebenso grossen Wassermenge, welche keine reducirende Substanz enthält, auch nach tagelangem Stehen, wie ich mich wiederholt überzeugt habe, nicht wieder aus. Am geeignetsten zur Fällung der reducirenden Stoffe aus den Blätterdestillaten erscheinen die Nitrobenzhydrazide, vor allem das *m*-Nitrobenzhydrazid¹⁾



Benzhydrazid $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHNH}_2$ selbst giebt lösliche Condensationsproducte, so dass man bei grossen Flüssigkeitsmengen wesentliche Verluste erhält. *p*-Nitrobenzhydrazid ist in heissem Alkohol zu schwer löslich, als dass man bequem damit operiren könnte. Praktisch wiegt man die erforderliche Menge Hydrazid in ein Reagensrohr, setzt so viel Alkohol zu, dass sich alles beim Kochen auflöst und trägt die heisse Flüssigkeit auf einmal in das wässrige Destillat unter sofortigem Umschütteln ein.

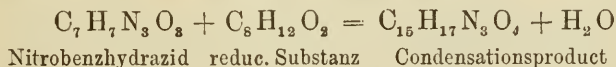
Nach Zusatz der Nitrobenzhydrazide trübt sich die anfangs ganz klare Lösung nach kurzer Zeit. Nach eintägigem Stehen ist das Condensationsproduct als flockiger, fast farbloser, mikrokrystalliner Nieder-

1) Jahrb. prakt. Chemie [2], 50, 233.

schlag vollständig abgeschieden. Man filtrirt ab, wäscht mit Wasser aus und trocknet im Vacuumexsiccator. Aus dem Filtrat können durch Zusatz von Säurehydrazid weitere Mengen abgeschieden werden, falls bei der ersten Operation noch nicht genug Hydrazid zugesetzt wurde.

Was die Menge des erhaltenen Products anbelangt, so schwankt dieselbe ganz ausserordentlich. Mehr wie 1 g Substanz konnte aus einem grossen Eimer Blätterbrei nach der erschöpfenden Destillation mit Wasserdampf niemals erhalten werden. Im Durchschnitt konnte man bei den Blättern der erwähnten Baumarten, die im Juli 1894 gesammelt waren, auf 0,45 g Condensationsproduct pro Eimer Blätterbrei rechnen. 22 Eimer Blätterbrei derselben Pappel, welche im August desselben Jahres gesammelt waren, gaben dagegen bei erschöpfender Behandlung mit Wasserdampf nur wenig mehr als 2 g Condensationsproduct mit *m*-Nitrobenzhydrazid.

Die so erhaltenen Producte aus den verschiedenen Blättersorten sind, wie aus ihrem Schmelzpunkt hervorgeht, nicht immer einheitlicher Natur. Sie sind unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in kaltem, absoluten Alkohol; mitunter in letzterem allerdings nicht vollständig. Dagegen zeigen die Analysen sämtlicher Rohproducte dieselbe Zusammensetzung. Nur der Wasserstoffgehalt scheint etwas zu schwanken. Die Zusammensetzung der Condensationsproducte mit *m*-Nitrobenzhydrazid entspricht der Formel $C_{15}H_{17}N_3O_4$ auf Grund von zahlreichen Analysen, event. aber auch der Formel $C_{15}H_{15}N_3O_4$. Da erfahrungsmässig die Säurehydrazide mit solcher Leichtigkeit in wässriger Lösung nur Condensationsproducte mit Aldehyden, nicht aber mit Ketonen, wenigstens nicht mit solchen von höherem Kohlenstoffgehalt geben, enthält die reducirende Substanz der Blätter so gut wie sicher eine Aldehydgruppe, und zwar eine, denn aus der empirischen Zusammensetzung geht mit zwingender Nothwendigkeit hervor, dass 1 Molecül Nitrobenzhydrazid mit 1 Molecül der reducirenden Blättersubstanz in Reaction getreten ist. Wir erhalten die Gleichung:



Das Condensationsproduct enthält also nur eine Aldehydgruppe, da nach allen Erfahrungen sonst 2 Molecüle Hydrazid mit 1 Molecül der reducirenden Substanz zusammengetreten wären. Die in den Blättern enthaltene, mit Wasserdämpfen flüchtige, mit Benzhydraziden zu schwer löslichen Verbindungen sich spontan condensirende Substanz ist, abgesehen davon, ob mehrere Isomere vorliegen, demnach ein Aldehyd von der Zusammensetzung $C_7H_{11}O \cdot CHO$, vielleicht unter Umständen $C_7H_9O \cdot CHO$. Letztere Frage hat bisher noch nicht befriedigend entschieden werden können.

1. 0,35 *g* Condensationsproduct aus 1 Eimer Akazienbrei (Juli 1894) mit im Ganzen 3 *g* Nitrobenzhydrazid gefällt, sinterte von 150° ab und schmolz bei 162—163°. Löste sich spielend in Alkohol und krystallisirte daraus in glänzenden Nadelchen.
2. 0,5 *g* Condensationsproduct aus 1 Eimer Eschenbrei (Juli 1894) mit 2,5 *g* Nitrobenzhydrazid erschöpfend gefällt, schmolz zwischen 158—159°, löste sich spielend in Alkohol und krystallisirte daraus in gelblichen Nadeln, welche zwischen 161 und 163°, ohne vorher zu sintern, schmolzen.
3. 0,6 *g* Condensationsproduct, erhalten im Juni 1893 aus 1 Eimer Pappelbrei, sinterte bei 140°, war bei 154° grösstentheils, bei 170° vollständig geschmolzen. Leicht und vollständig löslich in Alkohol mit heller Farbe.
4. 0,4 *g* Condensationsproduct aus 1 Eimer Silberpappelbrei (Juli 1894) mit 2,5 *g* *m*-Nitrobenzhydrazid erschöpfend gefällt, sinterte schon gegen 100°, fing bei 125° an zu schmelzen und war bei 160° klar geschmolzen. Dies Product war zum Theil in Alkohol schwer löslich.
5. 0,7 *g* Condensationsproduct aus 1 Eimer Ahornbrei (Juli 1894) mit 2,5 *g* *m*-Nitrobenzhydrazid erschöpfend gefällt, war bei 160° noch fast unverändert, sinterte erst gegen 200° und war bei 221° geschmolzen. Ein solches Präparat vom Juni 1893 sinterte von 170° ab, war bei 200° theilweise, bei 210° ganz geschmolzen. Beide Präparate waren zum grössten Theil schwer löslich in Alkohol und lieferten nach dem völligen Auflösen der Substanz in warmem Alkohol beim Erkalten zunächst grosse gelbliche glänzende Krystallnadeln vom Schmelzpunkt 235—237°.

Wie man sieht, unterscheiden sich die Producte aus Silberpappel-, namentlich aber aus Ahornblättern dadurch von den aus den übrigen Blättern erhaltenen Substanzen, dass in ihnen eine in Alkohol schwer lösliche Substanz enthalten ist, welche namentlich beim Ahorn einen beträchtlichen Theil des Rohproductes bildet.

Aus diesen Condensationsproducten nun lassen sich die Aldehyde selbst mit Leichtigkeit durch Destillation mit verdünnter Schwefelsäure abscheiden.

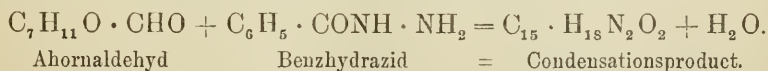
4 *g* Condensationsproduct, aus Ahornblätterdestillat mit *m*-Nitrobenzhydrazid gefällt, wurde mit verdünnter Schwefelsäure 1:6 übergossen und mit Wasserdampf destillirt. Die Substanz geht nur sehr allmählich in Lösung. Der Aldehyd geht in gelblichen Oeltropfen über, welche zunächst auf dem wässerigen Destillat schwimmen, sich aber allmählich in der steigenden Menge des Condensationswassers wieder auflösen.

Das wässrige Destillat wurde viermal mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung über Chlorcalcium getrocknet und fractionirt. Erhalten 1,8 g Rohproduct, welches unter 20 mm Druck 0,9 g bei 70° constant siedendes Destillat lieferte. Der Rest destillirte bis etwa 90° vollständig über; es hinterblieben sehr geringe Mengen eines festen Rückstandes. Dieses farblose Oel besitzt einen höchst eigenthümlichen charakteristischen Geruch.

1. 0,32 g vom Siedepunkt 70—90° wurden in Wasser gelöst und mit *m*-Nitrobenzhydrazid von Neuem gefällt; erhalten wurden 0,45 g Condensationsproduct.
2. 0,4 g Destillat von constantem Siedepunkt 74° unter 20 mm Druck wurden mit Benzhydrazid $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$ ebenso gefällt; beide Producte wurden aus Alkohol umkrystallisirt.

1. Das Condensationsproduct mit *m*-Nitrobenzhydrazid wurde in möglichst wenig heissem Alkohol gelöst. Aus der erkalteten Flüssigkeit schieden sich 0,34 g glänzende gelbe Nadelchen aus, welche bei 235—237° schmolzen. Die zweimal ausgeführte Analyse ergab die Zusammensetzung $C_{15}H_{15}N_3O_4$. In dem Filtrat von der in Alkohol schwer löslichen Substanz wurde durch Zusatz von Wasser ein Product ausgefällt, welches beim Umkrystallisiren aus Alkohol nochmals kleine Mengen der Substanz vom Schmelzpunkt 235—237° lieferte. Aus dem Filtrat wurde durch Fällen mit Wasser ein in kleinen, fast farblosen Blättchen krystallisirtes Product vom Schmelzpunkt 154° gewonnen. Die Analyse ergab die Formel: $C_{15}H_{17}N_3O_4$. Die beiden, durch ihre Löslichkeit in Alkohol und durch ihren Schmelzpunkt scharf als verschieden charakterisirten Substanzen zeigen demnach bis auf den Wasserstoffgehalt, welcher bei dem hochschmelzenden Körper zwei Atome Wasserstoff weniger aufweist, dieselbe Zusammensetzung. Ausgezeichnet stimmten z. B. auch die mehrfach ausgeführten Analysen des aus Pappelblättern gewonnenen Productes im rohen Zustande, wie auch aus Benzol umkrystallisirt, mit der Formel $C_{15}H_{17}N_3O_4$ überein. Wesentliche Abweichungen von letzterer wurden, ausser in Bezug auf den Wasserstoffgehalt, überhaupt nicht bemerkt.

Das Condensationsproduct des bei 74° unter 20 mm Druck siedenden Ahornaldehydes mit Benzhydrazid, zeigte die dem Nitroderivat $C_{15}H_{17}N_3O_4$ analoge Zusammensetzung $C_{15}H_{13}N_2O_2$ resp. $C_{15}H_{16}N_2O_2$ und schmolz bei 154°. Es gilt also auch hier die Gleichung:



Sämmtliche so erhaltene Condensationsproducte sind in verdünnten Alkalien in der Kälte löslich und werden durch Essigsäure

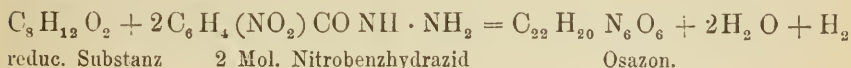
unverändert wieder abgeschieden. In der Wärme werden sie durch Alkali dagegen leicht zersetzt. In verdünnten Säuren sind sie in der Kälte unlöslich. Beim Kochen damit werden sie in der beschriebenen Weise leicht in den Aldehyd und das Säurehydrazid resp. in Hydrazinsalz und freie Nitrobenzoesäure gespalten. Die alkoholische Lösung dieser Substanzen erleidet beim Erwärmen ziemlich rasch Zersetzung; es tritt der charakteristische Geruch der Aldehyde lebhaft auf beim Kochen, und die Lösung färbt sich dunkler. Man muss daher beim Umkrystallisiren aus Alkohol äusserst vorsichtig verfahren. Vielleicht gehen die wasserstoffreicheren Verbindungen dabei in wasserstoffärmere über. Da sämmtliche Producte ebenfalls in Benzol, zum Theil auch in Aether in der Wärme löslich sind, kann man sie mit diesen indifferenten Mitteln vortheilhaft umkrystallisiren.

Das Filtrat von den Condensationsproducten enthält in starker Verdünnung überschüssiges Säurehydrazid und soviel Condensationsproduct, als in der grossen Menge Flüssigkeit gelöst geblieben ist. Versetzt man diese klare Lösung mit wenig Alkali, so färbt sie sich nach wenig Tagen dunkelgelb bis tief roth. Säuert man nunmehr mit Essigsäure oder Schwefelsäure an, so fällt eine meist röthlich gelb gefärbte Substanz in nicht unbeträchtlichen Mengen nieder, während die Flüssigkeit wieder farblos wird. Macht man letztere von Neuem alkalisch und lässt sie einige Tage stehen, so kann durch Säuren wiederum eine ebensolche, wenn auch geringere Fällung erzielt werden. Man erhält auf diesem Wege ungefähr ebenso viel Substanz, als an Condensationsproduct in der wässrigen Lösung ohne Zusatz von Alkali zunächst erhalten wird. Diese bei Gegenwart von Alkali entstehenden Körper wurden anfangs nicht weiter untersucht. Nachdem aber durch die Untersuchungen über die Condensation von Zucker- mit Säurehydraziden, welche DAVIDIS auf Veranlassung des einen von uns (CURTIUS) im vorigen Jahre ausführte¹⁾, sich ergeben hatte, dass Hexosen bei Gegenwart von Alkali mit 4 Mol. Benzhydrazid sich zu sogenannten Benzosazonen condensiren, lag die Vermuthung nahe, dass in den Aldehyden, welche die Blätter liefern, ausser der Aldehydgruppe mindestens eine Carbinolgruppe vorhanden sein müsste, dass diese Verbindungen demnach wie der Traubenzucker als Aldehydalkohole aufzufassen seien. In der That hat sich diese Vermuthung bestätigt. Die Producte, welche durch Condensation der Blätteraldehyde in alkalischer Lösung mit Säurehydraziden entstehen, enthalten 2 Mol. Säurehydrazid auf 1 Mol. des Aldehydes $C_7H_{11}O \cdot CHO$

1) B. d. d. chem. Ges. XXIX, S. 2806.

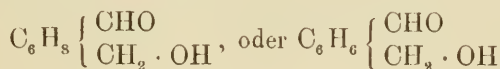
resp. $C_7H_9O \cdot CHO$, wie sich aus den Stickstoffbestimmungen leicht erkennen liess.

Diese Körper, welche man als Osazone der flüchtigen reducirenden Bestandtheile der Pflanzenblätter bezeichnen muss, entstehen nach der Gleichung:



Diese Osazone sind stets gelb bis roth gefärbt und zwar ganz unlöslich in Wasser; sie lösen sich ziemlich schwierig in heissem Alkohol, sehr leicht in Alkalien mit rother Farbe und werden durch Zusatz von Essigsäure wieder unzersetzt abgeschieden. Sie zeigen bedeutend höhere Schmelzpunkte und nur geringes Krystallisationsvermögen. Man kann dieselben Substanzen auch dadurch erhalten, dass man die beschriebenen farblosen, einfachen Condensationsproducte, welche nunmehr als Benzhydrazone zu bezeichnen sind, in viel Wasser suspendirt, mit einigen Tropfen Alkali in Lösung bringt und etwas Benzhydrazid, resp. Nitrobenzhydrazid in alkoholischer Lösung hinzufügt. Die anfangs hellgelbe Flüssigkeit färbt sich beim Stehen nach einigen Tagen gelb-roth und scheidet nunmehr nach dem Ansäuern das gefärbte Osazon aus, welches beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure nicht mehr die ursprüngliche reducirende Blättersubstanz liefert, wie solches auch zu erwarten war.

In Bezug auf die nähere Constitution der Blätteraldehyde ergibt sich nunmehr zwanglos der Schluss, dass denselben eine Zusammensetzung im Sinne der Formeln



zukommt.

Eventuell könnte es sich hier allerdings auch um einen Ketoalkohol

$C_6H_7 \left\{ \begin{array}{l} CO \\ CH_2 \cdot OH \end{array} \right.$ handeln, obwohl dies nach der ausserordentlich leichten Condensation, welche die ursprünglichen reducirenden Substanzen in wässriger Lösung mit Säurehydraziden später erleiden, wie oben schon angeführt wurde, unwahrscheinlich ist.

Der Wasserstoffgehalt des Kernes ist sicher nicht höher zu bemessen als 8 Atome auf 6 Atome Kohlenstoff, manchmal wahrscheinlich um 2 Atome geringer; aber jedenfalls entspricht die Zusammensetzung dieses Kernes nicht dem Radical (C_6H_4), worin die Anwesenheit eines echten Benzolkernes zu vermuthen wäre. Immerhin halten wir es auf Grund des eigenthümlichen Wasserstoffgehaltes für nicht unwahrscheinlich, dass es sich hier um einen doppelt oder vierfach hydrirten Benzolkern handelt, dass weitere Untersuchungen

zeigen werden, dass die reducirende, flüchtige Substanz der grünen Blätter vielleicht als ein Aldehydalkohol des nicht vollständig hydrierten Benzolkerns aufgefasst werden kann.

Wir betrachten die sämtlichen hier wiedergegebenen Versuche als vorläufige und behalten uns die weitere Bearbeitung dieser interessanten Reactionen, welche sich zwischen den reducirenden flüchtigen Substanzen der grünen Blätter und Hydrazinderivaten abspielen, bis auf Weiteres vor.

Kiel, im März 1897.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Berichte der Deutschen Botanischen Gesellschaft](#)

Jahr/Year: 1897

Band/Volume: [15](#)

Autor(en)/Author(s): Curtius Theodor, Reinke (Reincke) Johannes

Artikel/Article: [Die flüchtige, reducirende Substanz der grünen Pflanzentheile. 201-210](#)