

## Mittheilungen.

---

### I. F. Czapek: Chlorophyllfunction und Kohlensäure-Assimilation.

Sammelreferat<sup>1)</sup>.

Eingegangen am 22. September 1902.

---

Da es nicht möglich ist, in einem kurzen Vortrage alle Theile des ausgedehnten Gebietes der Chlorophyll-Physiologie in ihrem heutigen Stande vorzuführen, so ziehe ich es vor, einige der aktuellsten Partien und Controversen, die sich in den letzten Jahren besonders in den Vordergrund gestellt haben, auszuwählen. Es ist dies um so eher angezeigt, als das Gesamtgebiet unseres Gegenstandes erst vor fünf Jahren in PFEFFER's Pflanzenphysiologie eine Darstellung erfahren hat, die uns noch auf längere Zeit eine feste Grundlage zur Orientirung und weiteren Forschung zu liefern bestimmt ist.

Bezüglich einer Reihe einschlägiger Untersuchungen, die erst nach Erscheinen des PFEFFER'schen Werkes publicirt worden sind, darf ich mir erlauben auf eine knapp gehaltene kritische Zusammenstellung hinzuweisen, welche ich in No. 5 der Botanischen Zeitung, 1900, veröffentlicht habe.

Schon aus diesem Referate sind die Hauptrichtungen ersichtlich, in welchen sich derzeit die Assimilations-Physiologie weiter bewegt. Es ist einmal die Erforschung des Zusammenwirkens von Chromatophorenplasma und Farbstoff bei der Kohlensäure-Assimilation, und weiter die chemische Erforschung der Chromatophorenfarbstoffe selbst, welche in der jüngsten Zeit namhafte Fortschritte gemacht haben. Ein weiterer Punkt, in wie weit Kohlensäure-Assimilation auch ohne Chlorophyll möglich ist, scheint allmählich aus dem Bereiche der Discussion in das Studium experimenteller Prüfung überzutreten. Den Schluss meines Berichtes mögen Erörterungen über die Natur der sich in den assimilirenden Chloroplasten vollziehenden Vorzüge bilden, in so weit einige in allerletzter Zeit erschienene Arbeiten solche Erörterungen herausfordern.

---

1) Die vorliegende Mittheilung war zum Vortrage in der Generalversammlung der Deutschen Botanischen Gesellschaft zu Karlsbad bestimmt gewesen; doch unterblieb der Vortrag wegen eingetretener Verhinderung des Verfassers.

Bei der Untersuchung, welche Rolle das farblose Stroma und die Pigmente der Chloroplasten bei der Kohlensäure-Assimilation spielen, stellt sich leider vorerst unsere mangelhafte Kenntniss vom feineren Bau der Chlorophyllkörner in den Weg. Wenn man auch in der That an verschiedenen Objecten deutlich den Eindruck gewinnt, als ob das Pigment in vacuolenartigen Räumen eines farblosen Stroma der Chromatophoren enthalten ist, wie es zuerst A. MEYER<sup>1)</sup> und A. F. W. SCHIMPER<sup>2)</sup> beschrieben haben („Grana“), so giebt es andererseits Fälle genug, in denen man sich auf keine Weise die Ueberzeugung von einer Sonderung farbiger und farbloser Chloroplastentheile verschaffen kann. Da sich in den Chlorophyllkörnern lecithinartige Substanzen vorfinden, versuchte ich die in den letzten Jahren bei der Untersuchung des thierischen Nervensystems von BETHE und anderen mit so überraschenden Erfolgen angewendeten Methylen- und Toluidinblaufärbungs-Methoden zur Aufhellung der feineren Structurverhältnisse der Chloroplasten anzuwenden. Der Erfolg war aber bisher leider kein solcher, als dass man auf diese Methoden besondere Erwartungen setzen dürfte.

Müssen wir denn auch noch vorläufig darauf verzichten, auf dem Wege der Erforschung der feinen Structur der Chloroplasten zu Ansätzen für neue experimentelle Bahnen zu kommen, so ist doch in neuerer Zeit durch andere Studien die Ansicht begründet worden, dass die Chloroplasten in ihrer wichtigen Ernährungsfunction durchaus autonome Organe darstellen. Des Zusammenhanges mit dem intacten Cytoplasma und dem Zellkern beraubt, vermögen Chloroplasten, wie zuletzt die Versuche von A. J. EWART<sup>3)</sup> und von L. KNY<sup>4)</sup> gezeigt haben, nachweisbar noch einige Zeit im Lichte unter geeigneten Bedingungen freien Sauerstoff auszuscheiden. Diese Experimente beweisen auf jeden Fall die functionelle Autonomie der Chloroplasten, ob nun an den isolirten Chlorophyllkörnern sichtbare Cytoplasmapartikel anhaften oder nicht. Dass übrigens auch in der intacten Zelle nur die Chlorophyllkörper Sauerstoff produciren, wenn die Zelle im Lichte CO<sub>2</sub> assimilirt, hat für *Spirogyra* und andere Algen TH. ENGELMANN<sup>5)</sup> durch sehr schöne Versuche und Abbildungen gezeigt.

1) A. MEYER, Das Chlorophyllkorn (1883).

2) A. F. W. SCHIMPER, Jahrb. für wiss. Botan., Bd. 16, S. 1. — Die Morphologie der Chloroplasten ist zuletzt ausführlich behandelt in dem Sammelreferate von A. ZIMMERMANN, Beihefte zum bot. Centralbl., Bd. 4 (1894), S. 90ff. — Neuestens auch F. G. KOHL, Untersuchungen über das Carotin (1902), S. 117.

3) A. J. EWART, Journ. Linn. Soc. 31, No. 217 (1896).

4) L. KNY, Ber. der Deutschen Bot. Ges. 15, S. 388 (1897) und Bot. Centralbl., Bd. 73 (1898). — Die ersten einschlägigen Beobachtungen stammen von ENGELMANN, Bot. Ztg., 1881, S. 446, und HABERLANDT, Lage des Zellkerns (1887), S. 118.

5) TH. ENGELMANN, Erscheinungsweise der Sauerstoffabscheidung. Kgl. Akad. Amsterdam (1894), Sep.

In der angeführten Arbeit hat EWART durch eine Reihe sorgfältiger Untersuchungen auch gezeigt, dass man durch verschiedene äussere Einflüsse, wie leichte Narkose, extrem niedere und höhere Temperatur, Gifte, Insolation, eine vorübergehende Unfähigkeit der Chloroplasten zur  $\text{CO}_2$ -Assimilation erzeugen kann. Da bei derartigen Eingriffen der Farbstoff nicht alterirt wird und die Schädigung nur das farblose Stroma der Chloroplasten betreffen kann, so sind solche Versuche für die Kenntniss der Bedeutung des protoplasmatischen Stroma der Chlorophyllkörner viel wichtiger und interessanter als die Erfahrungen an chlorotischen und anderweitig erkrankten Chloroplasten. Dass übrigens chlorotische Chromatophoren in ihrem Stroma ernstlich erkrankt sind, kann man der Angabe von A. ZIMMERMANN<sup>1)</sup> entnehmen, wonach sie aus zugeführtem Zucker höchstwahrscheinlich keine Stärke bilden können. Es hat also durch den Eisenmangel nicht nur die  $\text{CO}_2$  assimilatorische Function Schaden gelitten.

Hingegen bilden Chromatophoren in panachirten Blättern nach ZIMMERMANN<sup>2)</sup> und SAPOSCHNIKOFF aus zugeführtem Zucker Stärke und werden dabei pigmentirter und grösser. Solche Chromatophoren schliessen sich demnach augenscheinlich in ihren Eigenschaften etiolirten Chlorophyllkörnern an, von welchen sie sich hervorragend nur durch ihre Unfähigkeit, im Lichte zu ergrünen, unterscheiden. Vielleicht könnte es aber doch Einflüsse geben, welche albicante Chloroplasten zum Ergrünen bringen.

Von Interesse ist es nun gewiss (wenn man auch den endgiltigen Beweis noch abwarten will), dass für derartige Fälle im Laufe der neueren und jüngsten Zeit mehrfach die Angabe gemacht wurde, dass im Lichte bei diesen chlorophylllosen Chromatophoren Sauerstoffproduction stattfindet. Zuerst machte ENGELMANN<sup>3)</sup> einschlägige Beobachtungen, sodann T. TAMMES<sup>4)</sup>, A. JOSOPAIT<sup>5)</sup>, zuletzt F. G. KOHL<sup>6)</sup>. Die beiden letztgenannten Autoren fanden bei verschiedenen etiolirten Blattorganen im Lichte sofort eintretende deutliche Sauerstoffabscheidung. Da nun ENGELMANN<sup>7)</sup> auch bei seinen „Purpurbakterien“  $\text{CO}_2$ -Assimilation ohne Chlorophyll, unter Betheiligung eines rothen Farbstoffes (Bacteriopurpurin) angegeben hat und wir in den Nitrosomonaden WINOGRADSKY's sogar Organismen kennen, welche im Dunklen  $\text{CO}_2$  in Form von Ammoniumcarbonat

1) A. ZIMMERMANN, Beiträge. Heft 1 (1890).

2) ZIMMERMANN, Ber. der Deutschen Bot. Ges. 8, S. 95 (1890).

3) ENGELMANN, Bot. Ztg. 1887, S. 418.

4) TINE TAMMES, Flora 1900, Bd. 87, S. 205.

5) A. JOSOPAIT, Ueber die photosynthetische Assimilationsthätigkeit einiger chlorophyllfreier Chromatophoren. Dissertation. Basel. 1900.

6) F. G. KOHL, Unters. über das Carotin (1902), S. 136.

7) TH. ENGELMANN, Bot. Ztg. 1888 und PFLÜG. Arch., Bd. 42 (1888).

zu assimiliren vermögen, so darf man mit Recht bezweifeln, ob der grüne Chlorophyllfarbstoff thatsächlich jene allgemeine und unumgänglich nöthige Rolle spielt, welche ihm in den letzten Decennien allgemein zugeschrieben worden ist. Vielleicht giebt es noch mehr Fälle von  $\text{CO}_2$ -Assimilation ohne Chlorophyll, wenigstens unter bestimmten Bedingungen, und wahrscheinlich wird in einer Reihe von Fällen der grüne Farbstoff durch andere Pigmente von ähnlicher Function (mindestens partiell) vertreten. Dass bei der ungeheuren Mehrheit der kohlenensäureassimilirenden Gewächse der Chlorophyllfarbstoff jedoch eine sehr bedeutungsvolle Function besitzen muss, dürfen wir wohl schon aus dem raschen Auftreten des grünen Pigmentes bei der Aufnahme der  $\text{CO}_2$ -Assimilation durch etiolirte Blätter oder Leucoplasten führender Knollen und Wurzeln schliessen, sowie aus dem Nebeneinandergehen von Sistirung der Assimilation und Chlorophyllbildung. Allerdings kennen wir genug Fälle, in welchen die sonst so strict befolgte Abhängigkeit der Chlorophyllbildung vom Lichte nicht existirt, wie bei Coniferenkeimlingen, Farnen und vielen Algen<sup>1)</sup>. ARTARI verdanken wir interessante Befunde über den Einfluss verschiedener Nährstoffe auf die Chlorophyllbildung von *Stichococcus bacillaris* im Dunklen. Mit Kalisalpeter als Stickstoffquelle ernährte Algen bleiben im Dunklen ganz blass. Impft man aber von solchen Culturen auf asparagin- oder peptonhaltigen Nährboden über, so entwickeln sich im Dunklen schön grüne Colonien. Solche Erfahrungen dürften sehr geeignet sein, um zu untersuchen, ob der bei den höheren Gewächsen allgemein vorkommende Einfluss des Lichtes auf die Chlorophyllbildung ein so directer ist, wie man bisher anzunehmen geneigt war oder eine viel indirectere Verknüpfung darstellt. Uebrigens hat für Blätter höherer Pflanzen schon früher PALLADIN<sup>2)</sup> den Nachweis erbracht, dass dieselben auf Zuckerlösung gelegt, im Lichte rascher ergrünen als auf reinem Wasser schwimmend. Diese Erfahrungen wären ebenfalls geeignet, um auf eine Vermittlung durch Ernährungseinflüsse bei der Chlorophyllbildung im Lichte schliessen zu lassen.

Es ist über eine ganze Reihe von experimentellen Studien zu berichten, welche es zum Zwecke hatten, die physiologische Function von Stroma und Pigment der Chloroplasten bei der  $\text{CO}_2$ -Assimilation einigermaßen aufzuklären. Versuche, die ich gelegentlich selbst anstellte, zeigten, dass das protoplasmatische Stroma der Chloroplasten jedenfalls besondere Eigenschaften haben muss, welche dem Zell-

1) Hierzu besonders A. ARTARI, Ber. der Deutschen Bot. Ges., Bd. 20, S. 201 (1902), wo auch die frühere Litteratur (MATRUHOT und MOLLIARD, RADAIS und andere Autoren) zusammengestellt ist.

2) W. PALLADIN, Rev. génér. de Botanique, T. IX (1897).

plasma sonst fehlen und welche das Chloroplastenstroma zu seiner merkwürdigen Function befähigen. Es gelingt unter Beobachtung gehöriger Massregeln ganz gut sehr kleine mit Chlorophyllfarbstoff künstlich tingirte Oeltröpfchen in das Cytoplasma der Stengelrindenzellen etiolirter Keimlinge durch active Aufnahme des Fettes<sup>1)</sup> seitens der Pflanzen hineinzubringen. Der Contact dieser chlorophyllhaltigen Tröpfchen mit lebendem Cytoplasma genügt nun durchaus nicht, um CO<sub>2</sub>-Assimilation hervorzurufen, wie der negative Ausfall des Sauerstoffausscheidungs-Nachweises mit Hilfe der ENGELMANN'schen Bacterienmethode bewies. Das Protoplasma der Chloroplasten hat daher noch andere specifische Befähigungen. Interessante Erfahrungen bezüglich Ueberlebens der Fähigkeit zur CO<sub>2</sub>-Assimilation an zerriebenen Chloroplasten konnte M. BEYERINCK<sup>2)</sup> sammeln. Er zerstiess Blätter von weissem Klee im Mörser, schwemmte den Brei mit destillirtem Wasser auf und filtrirte. Das Filtrat war durch zahlreiche Chloroplasten grün gefärbt und enthielt „Antheile des lebenden Plasmas, welches in Wasser löslich ist.“ Solche Lösungen belichtet und dann im Dunklen auf O<sub>2</sub>-Ausscheidung mit Leuchtbacterien-culturen geprüft, zeigten ein deutliches Nachleuchten. Dieser Beweis von O-Abscheidung fiel jedoch negativ aus, sobald das Blattextract nicht ganz frisch war. Diese Versuche, die freilich eine weitere kritische Verfolgung verlangen, dürften wohl zeigen, dass auch noch Bruchstücke von Chloroplasten, vielleicht noch in sehr feiner Vertheilung, eine Zeit lang die Befähigung zur Kohlensäure-Assimilation besitzen.

Geeignet, das grösste Aufsehen zu erregen, war eine Publication von J. FRIEDEL<sup>3)</sup>, nach welcher es diesem Forscher gelungen war, an einem Glycerinextract von Blättern durch Zusammenbringen mit fein gepulverten trockenen Blättern in vitro Sauerstoffabgabe und CO<sub>2</sub>-Consum festzustellen, sobald das Gemisch beleuchtet worden war. Diese Ergebnisse wurden von MACCHIATI<sup>4)</sup> bestätigt, unter Beifügung eigener experimenteller Erfahrungen. Doch konnte FRIEDEL<sup>5)</sup> selbst und ferner HARROY<sup>6)</sup> bei Wiederholung der ersten Versuche zur Herbstzeit nicht zu einer Bestätigung der zuerst erzielten Erfahrungen kommen. FRIEDEL schreibt dies der allgemeinen Schwächung der synthetischen Prozesse im Herbste zu und verspricht zu geeigneter Jahreszeit seine Versuche wieder aufzunehmen. HARROY äusserte sich nach genauer Wiederholung der Versuche FRIEDEL's dahin, dass

1) Zur Methodik: SCHMIDT, Flora 1890.

2) M. BEYERINCK, Kön. Akad. van Wetensch., Amsterdam, 1901, 25. Mai.

3) J. FRIEDEL, Compt. rend. (1901), 6. Mai.

4) MACCHIATI, Bullet. soc. botan. Ital. 1901, p. 323—335.

5) FRIEDEL, Compt. rend. 133, p. 840 (1901).

6) HARROY, ibid. p. 890—891.

der experimentelle Nachweis nicht gelungen sei. P. O. HERZOG<sup>1)</sup> kam gleichfalls bei Wiederholung der FRIEDEL'schen Versuche zu negativen Ergebnissen. Er hat ferner nach dem BUCHNER'schen Verfahren aus Blättern Presssaft hergestellt und gleichfalls nur negative Ergebnisse bezüglich postmortaler Kohlensäureassimilation erhalten. Es muss daher noch weiter versucht werden, ob die Ansicht FRIEDEL's zu Recht besteht, dass enzymartige Stoffe des Chloroplastenstromas die ausschlaggebende Rolle bei der Kohlensäureassimilation spielen.

Die früher herrschende, vielleicht eher zur Ueberschätzung der Bedeutung des Chlorophyllfarbstoffes neigende Anschauungsweise hatte zu einer intensiven biochemischen Bearbeitung der Pigmente der CO<sub>2</sub> assimilirenden Pflanzen geführt. Haben sich auch die hohen Erwartungen, die man mit diesen Studien verknüpft hatte, kaum realisieren lassen, so handelt es sich in den Farbstoffen der Chromatophoren, in erster Linie im Chlorophyllfarbstoff selbst, um so interessante Stoffe, dass die viele Mühe wohl angebracht war, welche von zahlreichen Forschern auf die Untersuchung des Chlorophylls aufgewendet worden ist.

Es ist das „Chlorophyll“, wie man heute weiss, wohl der dominierende Farbstoff der Chloroplasten, doch nicht der einzige. In erheblicher Menge ist noch in allen Chloroplasten ein gut krystallisirendes orangefarbenes Pigment enthalten, das Carotin. Ausserdem enthalten die Chromatophoren grüner Pflanzen, wie zuletzt besonders TSCHIRCH<sup>2)</sup> dargethan hat, einen vom Carotin differenten gelben Farbstoff, das Xanthophyll. Sie scheinen endlich aber nach den neuesten Arbeiten von SCHUNCK und MARCHLEWSKI<sup>3)</sup> eine geringe Menge eines zweiten grünen Farbstoffes zu enthalten, welcher noch nicht so weit studirt ist, als dass man über seine Stellung zum Chlorophyll ein abschliessendes Urtheil fällen könnte. Früher richteten sich die gesammten Bemühungen der Chlorophyllforscher darauf, den Chlorophyllfarbstoff rein und krystallisirt zu erhalten. Dieses Ziel kann man aber leider auch heute nicht als erreicht ansehen. Eine grosse Zahl von Präparaten, die gewonnen worden waren, stellte sich später als nicht näher in ihrer Bedeutung zu definirende Abbauproducte des nativen Farbstoffes heraus. Von anderen, wie vom krystallisirten Chlorophyll MONTEVERDE's<sup>4)</sup>, dem „Chlorolecithin“ STOKLASA's<sup>5)</sup>, kann man, da bestätigende Untersuchungen fehlen, noch nicht sagen, wie weit diese Präparate dem natürlichen Chlorophyll entsprechen.

1) P. O. HERZOG, Zeitschrift für physiol. Chemie, Bd. 35, S. 459 (1902).

2) A. TSCHIRCH, Ber. der Deutschen Bot. Gesellsch. 1896, Bd. 14.

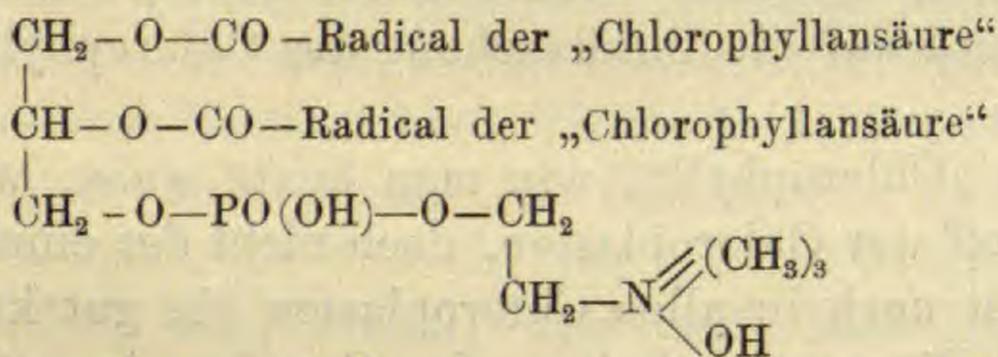
3) E. SCHUNCK und MARCHLEWSKI, Bull. internat. Acad. Cracovie. Avril 1900.

4) N. MONTEVERDE, Script. botan. Univ. Petropolitan. 1890.

5) J. STOKLASA, Sitz.-Ber. Wiener Akad. 1896, 105, Abth. I.

Doch haben in den Händen HOPPE-SEYLER's die Reindarstellungsversuche zu unerwartet schönen Resultaten bezüglich der chemischen Natur des Chlorophyllfarbstoffes geführt.

Bahnbrechend auf dem Gebiete der Chlorophyllchemie waren aber vor allem die Bemühungen, durch planmässigen Abbau des Farbstoffmoleküls Einblick in die Natur des so interessanten Stoffes zu gewinnen. In erster Linie waren es die Arbeiten SCHUNCK-MARCHLEWSKI's<sup>1)</sup> und NENCKI's, welche die Chlorophyllchemie auf die heutige Höhe gebracht haben. Die Litteratur und die Summe der Kenntnisse vom Chlorophyllfarbstoffe bis zum Jahre 1895 findet man in trefflicher Weise in MARCHLEWSKI's Schrift<sup>1)</sup> zusammengestellt. Hier genüge es, in grossen Zügen ein Bild vom Aufbau des Chlorophyllfarbstoffes zu entwerfen. Wir dürfen wahrscheinlich den nativen Chlorophyllfarbstoff als einen lecithinartigen Complex auffassen, welcher chromophore Gruppen (HOPPE-SEYLER's „Chlorophyllansäure“) an Stelle von Fettsäure-Radicalen führt. Ein solches Lecithin in einfachstem Schema wäre:

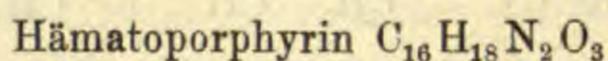


Dahingestellt muss es bleiben, wo das im Chlorophyll stets nachzuweisende Magnesium seinen Platz findet.

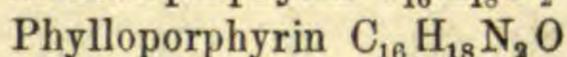
Alkalien spalten die chromophoren Gruppen des Chlorophylls leicht ab, und man kann so als „Alkachlorophyll“ grüne krystallisierende Präparate frei von Cholin, Glycerin, Phosphorsäure und Magnesia erhalten. Vorsichtige Behandlung mit Säuren wirkt minder eingreifend. Es werden da einerseits die chromophoren Gruppen im Phyllocyanin SCHUNCK-MARCHLEWSKI's abgespalten, einem sehr beständigen krystallisirbaren Abbauprodukt von schwach basischem Charakter. Andererseits sind vielleicht im Phylloxanthin (ein unreines Phylloxanthinpräparat stellte auch HOPPE-SEYLER's Chlorophyllan dar) mehr oder weniger intacte Lecithincomplexe erhalten. Sowohl aus Phyllocyanin, als aus Alkachlorophyll lässt sich durch weiteren Abbau das gut untersuchte Phyllotaonin  $\text{C}_{40}\text{H}_{40}\text{N}_6\text{O}_6$  erhalten, in dem wohl noch die chromophore Gruppe des Chlorophylls im Wesentlichen unverändert enthalten ist. Auf Grund der Feststellungen von NENCKI und MARCHLEWSKI dürfen wir nun aber das Phyllotaonin als ein Pyrrolderivat ansehen. SCHUNCK-MARCHLEWSKI konnten durch weiteren Abbau vom Phyllotaonin zu einer

1) MARCHLEWSKI, Chemie des Chlorophylls (1895).

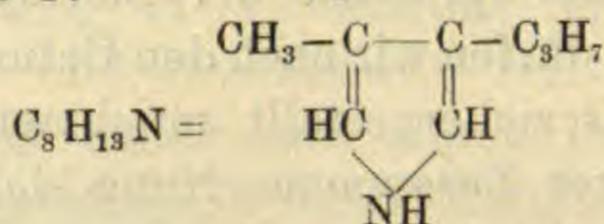
krystallisirbaren rothen Substanz, dem Phylloporphyrin kommen, welches der empirischen Formel  $C_{32}H_{34}N_4O_2$  oder  $C_{16}H_{18}N_2O$  entspricht. NENCKI<sup>1)</sup> hatte schon 1896 die Aehnlichkeit der Formeln von



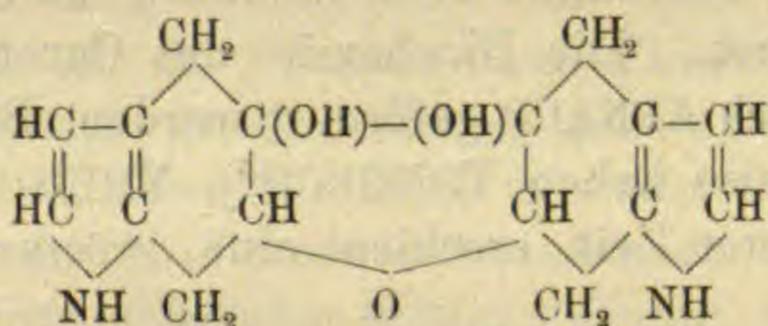
und



hervorgehoben. Auch die Spectra beider Stoffe sind einander sehr ähnlich. Es liegt sehr nahe das Hämatoporphyrin als ein Dioxyphylloporphyrin  $C_{16}H_{16}N_2(OH)_2O$  aufzufassen. NENCKI und ZALESKI<sup>2)</sup> ist es dann weiter gelungen die Constitution eines Reductionsproductes des Hämins und Hämatoporphyrins, des Hämopyrrols, aufzuklären, indem sie mit hoher Wahrscheinlichkeit seine Natur als Methylpropylpyrrol darlegten:

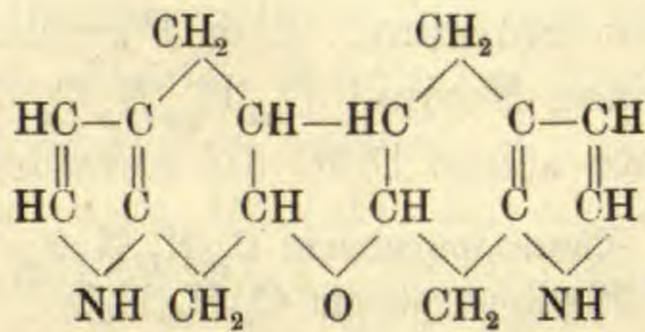


Dasselbe Hämopyrrol ist sodann von NENCKI und MARCHLEWSKI<sup>3)</sup> aus Phylloporphyrin, dem Chlorophyllderivate, erhalten worden. War schon nach diesen Befunden an der nahen Verwandtschaft des Chlorophylls und des Blutfarbstoffes nicht zu zweifeln, so ist diese Beziehung noch weiterhin gesichert worden durch die Feststellung MARCHLEWSKI's<sup>4)</sup>, dass man von Phylloporphyrin zu Hämatinsäure und zu Urobilin kommen kann. Dass verschiedene Chlorophyllderivate bei der Reduction mit Zinkstaub pyrrolartige Stoffe liefern, hatten schon früher SCHUNCK und MARCHLEWSKI<sup>5)</sup>, sowie TSCHIRCH<sup>6)</sup> beobachtet. Pyrrolartige Stoffe aus Blutfarbstoff waren zuerst (aus Hämatin) von HOPPE-SEYLER, und aus Hämatoporphyrin durch NENCKI gewonnen worden. Mit der Auffindung der Constitution des Hämopyrrol ergab sich zugleich die wahrscheinliche Structur der beiden Porphyrine. Es ist nach NENCKI das Hämatoporphyrin:



und das Phylloporphyrin:

- 1) M. NENCKI, Ber. chem. Ges. **29**, III, S. 2877 (1896).
- 2) M. NENCKI und ZALESKI, Ber. chem. Ges. **34** I, S. 997 (1901).
- 3) NENCKI und MARCHLEWSKI, Ber. chem. Ges. **34** II, S. 1687 (1901).
- 4) MARCHLEWSKI, Extrait du Bullet. de l'Acad. d. scienc. de Cracovie, Janvier 1902.
- 5) SCHUNCK und MARCHLEWSKI, Liebig's Annalen, B. **288**, S. 212.
- 6) A. TSCHIRCH, Ber. deutsch. bot. Ges., B. **14**, S. 92 (1896).



Die chemische Aehnlichkeit des Chlorophylls und des Blutfarbstoffes legt sogar den angesichts der grossen functionellen Differenzen beider Stoffe unerwartet kommenden Gedanken nahe, ob nicht ähnliche biochemische Vorgänge bei der Bildung von beiden Farbstoffen mitspielen, ja ob nicht ein bestimmter Complex des Eiweissmolecüls bei ihrer Entstehung betheilig ist.

Dass der Pyrrolidinring, sowie der Benzopyrrolring im Eiweissmolecül vorgebildet ist, dürfen wir nach den Befunden von E. FISCHER<sup>1)</sup> und von HOPKINS<sup>2)</sup> als sichergestellt annehmen.

Die bisher in ihrer Zusammensetzung sicher erkannten Abbauprodukte des Chlorophylls sind sonach;

1. Phyllotaonin . . . . . C<sub>40</sub>H<sub>40</sub>N<sub>6</sub>O<sub>6</sub>
2. Phylloporphyrin. . . . . C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O
3. Hämopyrrol . . . . . C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>N

Es ist zu erwarten, dass die angebahnten Wege uns noch namhafte Fortschritte auf dem Gebiete der Chlorophyllchemie vermitteln werden.

Die von M. TSWETT<sup>3)</sup> anfänglich geäusserte Ansicht, dass das native Chlorophyll ein Eiweissstoff sei, wurde anscheinend in letzter Zeit von diesem Autor selbst<sup>4)</sup> wieder zurückgenommen und entbehrte einer hinreichenden Begründung, weswegen hier nicht näher hierauf eingegangen zu werden braucht.

Der zweite Chloroplastenfarbstoff, welcher neben Chlorophyll regelmässig und in ansehnlicher Menge vorkommt, ist, wie wir jetzt wissen, mit dem Möhrenfarbstoffe identisch und wird allgemein als Carotin bezeichnet. Die Biochemie des Carotins ist in neuerer Zeit besonders durch ARNAUD gefördert worden. Brauchbare Methoden zu seinem Nachweise haben TSCHIRCH<sup>5)</sup>, MOLISCH<sup>6)</sup>, TAMMES<sup>7)</sup> angegeben. In letzter Zeit erschien eine grössere Monographie des

1) E. FISCHER fand da Pyrrolidincarbonsäure und eine Oxypyrrolidincarbonsäure unter den primären Spaltproducten von Eiweissstoffen: Zeitschr. f. physiol. Chemie, Bd. 33, S. 51 (1901); Ber. chem. Ges. 35 II (1902), S. 2660.

2) F. G. HOPKINS and S. N. COLE, Journal of Physiol., 27, S. 418 (1901).

3) TSWETT, Compt. rend. 129, S. 606 (1899); Botan. Centralbl. 81, S. 81 (1900).  
Hierzu CZAPEK Bot. Ztg. 1900 II, S. 69.

4) Autorreferat im Botan. Centralbl. 89, S. 120 (1902).

5) A. TSCHIRCH, Untersuchungen über das Chlorophyll 1884.

6) H. MOLISCH, Ber. der Deutschen Bot. Ges. 14 (1896).

7) T. TAMMES, Flora 1900, S. 205.

Carotins von KOHL<sup>1)</sup>, welche eine ganze Reihe bemerkenswerther biochemischer Thatsachen dem bereits Bekannten hinzufügte.

ARNAUD zeigte, dass das reine Carotin ein gefärbter Kohlenwasserstoff von ungesättigtem Charakter und der Zusammensetzung  $C_{36}H_{58}$  ist. Es ist sehr leicht oxydabel, verliert an der Luft seine orangerothe Färbung. Vielleicht entstehen bei dieser Oxydation cholesterinartige Stoffe. Ueberhaupt sind Beziehungen des Carotins zur Cholesterin-Gruppe sehr wahrscheinlich. Von einigen Phytochemikern ist in neuerer Zeit der Farbstoff der *Calendula*-Blüthen und Tomatenfrüchte direct als Cholesterin-Fettsäureester angesprochen worden. So betrachten A. HILGER<sup>2)</sup> den Farbstoff des Safrans und A. KIRCHNER<sup>3)</sup> den *Calendula*-Blüthenfarbstoff als ein zweiatomiges Cholesterin  $C_{26}C_{42}(OH)_2$  in Veresterung mit Laurin-, Myristin-, Pentadecyl-, Palmitin- und Stearinsäure. Nur diese Ester, nicht aber das Zersetzungsgemenge haben nach diesen Forschern das charakteristische Absorptionsspectrum. Nach EHRING<sup>4)</sup> ist das Tomaten-carotin ebenfalls ein Gemenge von Cholesterinestern, dem ein zweites zweiatomiges Cholesterin beigemischt sein soll. Gegen diese Ansichten hat sich KOHL<sup>5)</sup> lebhaft gewendet, doch finde ich, dass die nothwendige kritisch-experimentelle Auseinandersetzung in dieser Angelegenheit bisher noch aussteht. Aber auch KOHL nimmt an, dass das Carotin in den Chloroplasten mit Cholesterin-Fettsäureestern gemeinsam vorkommt. Unsere derzeitigen Kenntnisse von den physikalischen und chemischen Eigenschaften des Carotins finden sich in dem neuesten Werke von KOHL erschöpfend und durch neues Material vermehrt dargestellt. Insbesondere hat sich KOHL durch den Nachweis verdient gemacht, dass der früher mehrfach ausgesprochene Verdacht, die orangerothenen Carotinkryställchen seien nur durch Absorption eines Farbstoffes tingirte Cholesterinkrystalle, unbegründet ist.

Im Gegensatze zum Chlorophyll ist nach unseren heutigen Kenntnissen Carotin ein im Pflanzen- und Thierreiche äusserst verbreiteter Stoff und nichts weniger als ein auf Vorkommen in Chloroplasten beschränkter Farbstoff. Seine Bildung ist allgemein nicht durch den Eintritt der Kohlensäure-Assimilation im Lichte bedingt, sondern auch etiolirte Pflanzen bilden Carotin; wie KOHL gezeigt hat, unter bestimmten Verhältnissen so reichlich, dass die Pflanzen

1) F. G. KOHL, Untersuchungen über das Carotin und seine physiologische Bedeutung in der Pflanze. Leipzig 1902.

2) A. HILGER, Verh. der Vers. Deutscher Naturf. u. Aerzte, München 1899, S. 669.

3) A. KIRCHNER, Beiträge zur Kenntniss der in dem Farbstoffe der Blüthen der Ringelblume vorkommenden Cholesterinester. Dissert. Erlangen 1902.

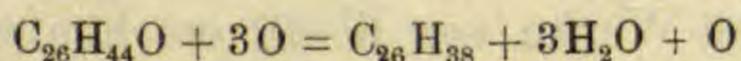
4) C. EHRING, Ueber den Farbstoff der Tomate. Dissert. München 1896.

5) KOHL, Untersuchungen über das Carotin (1902), S. 30, 41, 42.

die Farbe von Möhren annehmen. Das „Etiolin“ scheint thatsächlich nicht einen besonderen Farbstoff darzustellen, sondern im Wesentlichen dem Carotin zu entsprechen.

Hingegen haben auch die neuesten Untersuchungen von KOHL bestätigt, dass die Ursache der herbstlichen Gelbfärbung chlorophyllgrüner Pflanzentheile nicht so im Carotin zu suchen ist, wie in der Litteratur verschiedenfach angegeben worden ist, sondern dass beim Vergilben im Herbste das Carotin sowie das Chlorophyll sich vermindert. Es spielen beim Zustandekommen der Herbstfärbung noch andere gelbe Farbstoffe eine Rolle, welche im Wesentlichen dem von TSCHIRCH als „Xanthophyll“ bezeichneten und vom Carotin abgetrennten zweiten gelben Chloroplastenfarbstoff entsprechen dürften. Diese Stoffe mit speciellen Namen („Autumnixanthin“)<sup>1)</sup> zu belegen, wie es von manchen Seiten geschehen ist, finde ich vorläufig nicht nöthig.

Dass irgend welche chemischen Beziehungen zwischen Chlorophyll und Carotin bestehen, erscheint nach dem derzeitigen Stande unseres Wissens unwahrscheinlich, und so ist wohl auch an einen genetischen Zusammenhang zwischen Carotin und Chlorophyll kaum zu denken. KOHL hat in diesem Sinne eine Reihe biologischer Thatsachen verwerthen können. Bezüglich der Entstehung des Carotins in der Pflanze ist die von KOHL geäußerte Vermuthung, dass es durch Wasserabspaltung und Reduction aus Cholesterin hervorgehen könne, etwa nach dem Schema:



beachtenswerth und regt jedenfalls zu experimentell-chemischer Untersuchung in der angedeuteten Richtung an.

Bezüglich des zweiten gelben und des zweiten grünen Chloroplastenfarbstoffes lässt sich heute Abgeschlossenes nicht berichten. Dass ausser Carotin noch ein zweites gelbes Pigment zugegen ist, hat 1896 TSCHIRCH<sup>2)</sup> einwurfsfrei sicherstellen können. Ob dieses Xanthophyll von TSCHIRCH etwas mit dem später von SCHUNCK<sup>3)</sup> dargestellten und gleich benannten Farbstoffe etwas zu thun hat, muss sich noch zeigen, zumal erst überhaupt reine Präparate des Farbstoffes noch dargestellt werden müssen.

Ebenso wenig lässt sich heute noch Genaueres berichten über den neuesten von SCHUNCK und MARCHLEWSKI<sup>4)</sup> sichergestellten zweiten grünen Farbstoff der Chloroplasten, der in relativ ganz geringen Mengen das Chlorophyll begleitet. Hingegen ist durch

1) G. STAATS, Ber. der chem. Ges. **28**, III, 2807 (1895).

2) A. TSCHIRCH, Ber. der Deutschen Bot. Ges. **14**, S. 82 (1896).

3) C. A. SCHUNCK, Proc. Roy. Soc. London **65** (1899).

4) L. MARCHLEWSKI und SCHUNCK, Bull. internat. Acad. Cracovie, Avril 1900.

SCHUNCK und MARCHLEWSKI die von ETARD und anderen Forschern vertretene Anschauung, als ob das Chlorophyll verschiedener Pflanzen nicht immer derselbe Stoff sei, als unzutreffend erwiesen worden.

KOHL<sup>1)</sup> hat in vollkommen chlorophyllfreien gelben Blättern von *Sambucus nigra foliis luteis* noch einen weiteren neuen wasserlöslichen braungelben Farbstoff angegeben, welchen er „Phyllofusicin“ nennt. Auch über dieses Pigment sind die Untersuchungen noch nicht abgeschlossen.

Chlorophyll und Carotin scheinen aber auch bei den roth oder braun gefärbten Algen überall vorzukommen. Wenigstens ist bis jetzt kein sicherer Fall bekannt, in welchem es nicht gelungen wäre, einen grünen Farbstoff von den charakteristischen Eigenschaften des Chlorophylls nachzuweisen.

Die besser studirten Begleitfarbstoffe, das Phycoerythrin der Florideen und das Phycocyan der Schizophyceen haben sich als gefärbte, krystallisirbare, wasserlösliche Eiweissstoffe herausgestellt<sup>2)</sup>. Das ebenfalls in Wasser lösliche Phycophaein der Braunalgen und Phycopyrrin der Peridineen ist seiner chemischen Natur nach noch unbekannt, noch mehr das Peridinin und das Diatomin.

Möglicherweise liegt in solchen Fällen eine lockere Verbindung von Chlorophyll mit anderen Farbstoffen vor, welche nach dem Tode der Zelle äusserst leicht zerfällt. Man kann bei solcher Auffassung mit ENGELMANN von verschiedenen „Chromophyllen“ sprechen, was dem von SCHÜTT und Anderen gebrauchten Ausdrucke „Chlorophyllmodifikationen“ vorzuziehen ist. Wenn das Chlorophyll wirklich Lecithincharakter hätte, so könnte es mit Farbstoffproteiden „Lecithoproteide“ bilden, deren Existenz auch sonst mehrfach wahrscheinlich gemacht worden ist. Jedenfalls müssten aber auch solche Verbindungen, wenn sie überhaupt vorkommen, sehr leicht zerstörbar sein, da Florideen und andere Algen so rasch ihr Pigment an Wasser abgeben.

Das Farbstoffgemenge der Chromatophoren scheint (dahin geht jetzt wohl die allgemeine Annahme) in irgend einem flüssigen Lösungsmittel in den Chloroplasten gelöst enthalten zu sein. Wenn auch die Pigmente in „Granis“ der Chloroplasten localisirt sind, so scheinen diese Grana nach den vorliegenden Erfahrungen keine einheitliche einfache Structur zu haben. Sie sind in verdünntem Alkohol löslich, in Wasser aber nur quellbar, nicht löslich, geben Reactionen von Fetten. KOHL's Ansicht, dass die Grana aus Fettsäure-Phyosterinestern bestehen, in welchen die Chloroplastenfarbstoffe gelöst sind, steht mit einer Reihe von Thatsachen in gutem Einklang, scheint

1) l. c. (1902), S. 145.

2) H. MOLISCH, Bot. Ztg. 1894 und 1895, I. Abth

mir aber doch auf eine allzu einfache Vorstellung vom Aufbau der Grana hinauszugehen. Einerseits betheiligen sich ausser Cholesterin mit ebenso grosser Wahrscheinlichkeit noch lecithinartige Stoffe am Aufbau der Grana, und wohl noch manche andere noch nicht nachgewiesene Substanzen; andererseits steht nichts im Wege, den Granis eine heterogene Structur vom Charakter einer Emulsion zuzuschreiben.

Aus Gründen, welche sich diesen Betrachtungen anschliessen, braucht man auch nicht mit HANSEN<sup>1)</sup> eine räumliche Trennung der Pigmente in Stroma und Granis bei Algenchromatophoren anzunehmen, wozu keine zwingenden Argumente nöthigen.

Gegen die von TSWETT<sup>2)</sup> entwickelten Ansichten, wonach sämtliche Chromatophorenpigmente, auch das Carotin in einer complicirten Verbindung, dem „Chloroglobin“, vorliegen sollen, muss ich mich gänzlich ablehnend verhalten.

Das difficile Gebiet der physiologischen Function des Chlorophylls und der übrigen Chromatophorenfarbstoffe hat in der letzten Zeit nur wenig Förderung durch neue Ideen und hierdurch bedingte experimentelle Arbeit erfahren. Die Hauptgrundlagen für die zahlreichen in den letzten Decennien geäusserten Anschauungen haben bekanntlich zwei Thatsachen geliefert: die leichte Zerstörbarkeit des Chlorophyllfarbstoffes durch das Licht und die Eigenschaft der Fluorescenz von Chlorophylllösungen. Es kann hier selbstverständlich nicht meine Aufgabe sein, eine Aufzählung und Würdigung auch nur der hervorragendsten Chlorophylltheorien zu liefern. Nur ein kurzer Hinweis auf die Wege, welche einer weiteren experimentellen Durcharbeitung fähig sind, kann hier am Platze sein.

Zwei allgemeine theoretische Momente werden dauernd Bedeutung für alle Assimilationstheorien besitzen. Zunächst die allgemeine Verbreitung des Chlorophyllfarbstoffes bei CO<sub>2</sub> assimilirenden Pflanzen. Die von J. SACHS seit 1863 zielbewusst geäusserte Vermuthung, dass auch die roth und braun gefärbten Algen „verkapptes Chlorophyll“ enthalten dürften, hat sich bekanntlich in vollem Umfange bestätigen lassen. Ja, meiner Meinung nach ist es selbst nicht ausgeschlossen, dass die von RAY LANKESTER entdeckten und von ENGELMANN näher physiologisch studirten „Purpurbakterien“, deren Pigment von diesen Forschern als Bacteriopurpurin bezeichnet worden ist, wenigstens schwach chlorophyllhaltig sind<sup>3)</sup>; weitere Untersuchungen

1) A. HANSEN, Stoffbildung bei Meeresalgen. Mittheilungen der zoolog. Station Neapel, 11, S. 292 (1893).

2) M. TSWETT, l. c.

3) Vergl. besonders BÜTSCHLI, Bau der Bacterien (1890), S. 9. Die Lage des Assimilationsoptimum im Ultraroth, die ENGELMANN feststellte, stünde damit nicht im Widerspruche, sondern könnte durch einen sensibilisirenden Begleitfarbstoff bedingt sein.

müssen noch eine endgültige Entscheidung bringen. Nur die Nitrosomonaden WINOGRADSKY's sind Organismen, welche „ohne Chlorophyll Chlorophyllfunction“ besitzen; aber sie bedienen sich auch nicht des Lichtes, um aus  $\text{CO}_2$  und Wasser ternäre Kohlenstoffverbindungen aufzubauen. Gerade diese Organismen demonstrieren uns, dass die Function des Chlorophyllfarbstoffes mit der Ausnutzung der Lichtenergie in Beziehung stehen muss. So innig auch Ausbildung von Chlorophyll und  $\text{CO}_2$ -Assimilation im Lichte verknüpft ist, so zeigen uns Erscheinungen wie die Chlorophyllerzeugung bei dauernd verdunkelten Algen und Coniferenkeimlingen, oder die Thatsache, dass meistens bei Temperaturen nahe am Nullpunkt wohl die Chlorophyllbildung etiolirter Pflanzen gestört, aber der Weitergang der  $\text{CO}_2$ -Assimilation grüner Pflanzen nur herabgesetzt, nicht aufgehoben erscheint, dass beide Processe selbstständig sind, und nicht etwa einer derselben die Ursache des anderen ist. Der Chlorophyllfarbstoff kann also weder ein Nebenproduct des Assimilationsvorganges, noch das erste Assimilationsproduct selbst im Sinne älterer Theorien sein.

Das zweite Moment ist das energetische. Die Synthesen in der Pflanze auf Kosten der  $\text{CO}_2$  und des Wassers im Lichte sind die imposantesten endothermischen Processe, die wir in der Natur beobachten. Dass die Beschaffung der hierzu nöthigen Energie durch die Lichtstrahlen erfolgt, und zwar durch Vermittelung des Chlorophyllfarbstoffes, ist seit 4 Decennien eine der Grundlagen der Ernährungsphysiologie. Nicht viel jünger ist auch der naheliegende Versuch, die optischen Eigenschaften des Chlorophyllfarbstoffes bei der Erklärung der stattfindenden Energieübertragung durch Vermittelung dieses Pigmentes heranzuziehen. Bekanntlich waren es zuerst BECQUEREL und sodann TIMIRIAZEFF, welche die Fluorescenz der Chlorophylllösungen hierbei ausgiebig berücksichtigten und den Grundstein für die moderne Anschauung von der „sensibilisirenden“ Wirkung des Chlorophyllfarbstoffes legten. Ferner sind heute noch von Interesse die Aeusserungen von HOPPE-SEYLER<sup>1)</sup>, worin er sagt, dass Lichtemissionen und Absorptionen nicht vom ganzen Molecül, sondern von den Atomen oder Atomgruppen bewirkt werden und unabhängige Bewegungsvorgänge in diesem Theile des Molecüls darstellen. Da der grösste Theil der auf Chlorophylllösungen fallenden Sonnenstrahlen sich in rothes Fluorescenzlicht von der Wellenlänge  $BC$  verwandle, so müsse die das Fluorescenzlicht aussendende Atomgruppe eine grosse Beweglichkeit haben und regelmässige Pendelschwingungen veranlassen: „In diesen Schwingungen sammeln sich die Lichtwirkungen, und der Gedanke lässt sich nicht abweisen, dass diese

1) F. HOPPE-SEYLER, Zeitschrift für physiol. Chemie. Band 3, S. 339 (1879).

Atomgruppe es ist, welche in der lebenden Pflanze die Arbeit der Abspaltung des indifferenten Sauerstoffes ausführt.“ Da nun das Chlorophyll in der lebenden Pflanze nicht fluoresciren, so müsste das absorbierte Licht in der Pflanze andere Effecte als Lichtschwingungen erzeugen.

Mittlerweile war auf anderer Seite die hohe Wirksamkeit der *BC*-Strahlen, d. h. des Fluorescenzlichtes von Chlorophylllösungen, bei der  $\text{CO}_2$ -Assimilation erwiesen worden, und dadurch der Gedanke, dass das Chlorophyll Lichtstrahlen von kürzerer Wellenlänge in solche von grösserer Wellenlänge umwandle, und so gleichsam die Chromatophoren für kurzwellige Strahlen sensibilisire, wie eine Erythrosinlösung eine Bromsilber-Trockenplatte für langwellige Strahlen empfindlicher macht, noch plausibler gemacht.

In Bezug auf die Rolle des Chlorophyllfarbstoffes als „Sensibilisator“ scheint es mir beachtenswerth, dass die Sauerstoffentwicklung assimilirender Pflanzen im blauen Lichte zwar durch ENGELMANN und KOHL in neuerer Zeit sichergestellt, aber doch nur schwach ist. Die Ueberführung solcher Strahlen in langwelliges Licht kann demnach keine Hauptrolle spielen, vielmehr sind es die leuchtenden, energiereichen Strahlen, deren Transformation in *BC*-Strahlen den bedeutungsreichsten Vorgang darstellt.

Die Sensibilationswirkung des Chlorophyllfarbstoffes ist übrigens in neuester Zeit mit grossem Erfolge in der Farbenphotographie praktisch verwerthet worden<sup>1)</sup>.

Nach der Theorie von ABNEY muss der Chlorophyllfarbstoff, wenn er als Sensibilisator wirkt, sich hierbei selbst zersetzen. Wir kommen so zu der Ansicht, dass auch die bekannte Zersetzung des Chlorophyllfarbstoffes am Lichte, welche sowohl ausserhalb als innerhalb des Organismus zu beobachten ist, mit der Function des Farbstoffes in Beziehung zu setzen ist. Diese Meinung unterscheidet sich von mehreren früher aufgestellten Chlorophylltheorien, welche die Chlorophyllzerstörung am Lichte in richtiger Erkenntniss deren Wichtigkeit als Grundlage besaßen, hauptsächlich und scharf dadurch, dass die Chlorophyllbildung als selbstständiger Process aufgefasst wird, welcher mit der  $\text{CO}_2$ -Assimilation direct nichts zu thun hat. Wenn die physiologische Rolle des Chlorophyllfarbstoffes im Wesentlichen als Energieübertragung, als Nutzbarmachung der Lichtenergie durch Ueberführung in Wärme und chemische Energie definirt werden kann, so ist damit natürlich nicht gesagt, dass eine wichtige chemische Betheiligung des Chlorophyllfarbstoffes beim Vorgange der Zuckersynthese im Chloroplasten unterläuft. Man darf die Theorie von der Sensibilisatorwirkung des Chlorophylls nicht als einseitig physikalische auffassen.

1) Vergl. R. NEUHAUSS, Photograph. Rundschau, 16, Seite 1 (1902).

Es liegt nahe, für die anderen fluorescirenden Chromatophorenpigmente eine ähnliche Bedeutung zu postuliren, wie für das Chlorophyll. Diese Pigmente, wie Phycoerythrin, Phycopyrrin, sind stets Chlorophyllbegleiter und mögen als Auxiliärfarbstoffe für das Chlorophyll bezeichnet werden.

Sehr bemerkenswerth ist die Lage des Fluorescenzlichtes im Orange für das Phycoerythrin, indem hierdurch die Florideen in Stand gesetzt werden, die für die Chlorophyllfunction noch relativ werthvollen Orangestrahlen verstärkt zu erhalten. Für die in grösseren Meerestiefen und beschatteten Localitäten vorherrschenden Rothalgen ist dies wichtig, weil ihnen die *BC*-Strahlen zum grossen Theile durch die Absorption des Mediums entzogen werden. Näher zu untersuchen bleibt allerdings noch, warum lebende Florideen nicht fluoresciren, sondern die Fluorescenz, wie REINKE's Untersuchungen ergaben, erst nach dem Tode der Pflanzen hervortritt. Es könnten hierbei schon Spaltungsprocesse mitspielen. Jedenfalls ist aber dieser Umstand auch jetzt kein sicheres Argument gegen die Rolle des Phycoerythrins als Sensibilisator.

Für die übrigen Chromatophorenfarbstoffe: Carotin und Phyco-phaein und andere nicht fluorescirende Pigmente, hat man die verschiedensten Functionen ausgedacht: sie sollten Sauerstoffüberträger („Athmungspigmente“) sein (HANSEN u. a. Autoren), sie sollten, wie es KOHL meistens für das Carotin wahrscheinlich zu machen sucht, bei der  $\text{CO}_2$ -Assimilation direct betheilig sein, als Lichtschutz dienen etc. Sicherer ist bis heute nicht hierüber bekannt.

Die Charakterisirung des in den Chloroplasten auf Kosten der Luftkohlensäure stattfindenden synthetischen Vorganges wird heute fast allgemein als Synthese von Hexosen gegeben.

Wenn auch ein grösserer oder geringerer Antheil des gebildeten Zuckers momentan zum Aufbau von Eiweiss oder anderen complicirten Verbindungen Verwendung finden mag, wie es manche Beobachtungen wahrscheinlich machen, so haben wir doch kein Recht, Proteide oder andere derartige Stoffe als primäre Assimilationsproducte anzusehen. Die in assimilirenden Chloroplasten meist auftretende Stärke fassen wir besonders seit SCHIMPER's Arbeiten als Reservestoff auf, welcher den eben vorhandenen Ueberschuss an assimilirtem Material repräsentirt. Die vielen seit BÖHM's und A. MEYER's grundlegenden Untersuchungen angestellten Versuche über Stärkebildung von Blättern bei Darreichung verschiedener Kohlenstoffverbindungen haben gelehrt, dass nur Hexosen, und zwar nur *d*-Glucose (allgemein), *d*-Mannose (nach eigenen Erfahrungen), *d*-Fructose (allgemein) und *d*-Galactose (weniger häufig), seltener Hexite (Mannit, Dulcit), am seltensten Glycerin zur Stärke verarbeitet werden können.

Diese Erfahrungen bilden eine wichtige Stütze zur Auffassung

der Kohlensäure-Assimilation als Zuckersynthese. Welche Hexose von den vier genannten primär entsteht, ist irrelevant, da die Untersuchungen von BRUYN und VAN EKENSTEIN gezeigt haben, dass diese Zucker schon durch gelinde Agentien partiell in einander übergehen. Bemerkenswerth ist auch, dass dieselben vier Hexosen ebenso ausschliesslich das Wirkungsgebiet der Zymase und Alkoholgährung darstellen.

Wie die Zuckersynthese aus  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  vor sich geht, welche Zwischenglieder in der bekannten Gleichung



anzunehmen sind, lässt sich heute in ganz unzureichendem Masse beurtheilen. Ausschliessen lässt sich an der Hand des vorliegenden Thatsachenmaterials wohl, dass Kohlenoxyd bei dem Prozesse als Reductionsproduct der Kohlensäure auftritt, wie BOUSSINGAULT und andere Forscher früher angenommen hatten, denn CO vermag als Kohlenstoffquelle die  $\text{CO}_2$  nicht zu ersetzen (SAUSSURE, BOUSSINGAULT, JUST). Deshalb ist es viel wahrscheinlicher, dass die Reductionswirkung sich als Ersetzung der Hydroxyle in der Kohlensäure der Form  $\text{OH}-\text{C}=\text{O}$  durch Wasserstoff darstellen lässt, zumal die Kohlensäure in wässriger Lösung sich auch sonst am besten als Oxy-Ameisensäure in ihren Eigenschaften charakterisiren lässt. Die Untersuchungen von LIEBEN<sup>1)</sup> haben auch gezeigt, dass Reductionsmittel die Kohlensäure glatt in Ameisensäure überführen. LOSANITSCH und JOVITSCHITSCH<sup>2)</sup> fanden, dass unter dem Einflusse dunkler, elektrischer Entladung Kohlensäure und Wasser Ameisensäure und Sauerstoff liefern. Man könnte dann an eine Weiterreduction der Ameisensäure zu Formaldehyd denken, welcher sich, wie die Untersuchungen von O. LOEW, TOLLENS, E. FISCHER ergeben haben, leicht zu *i*-Fructose (Acrose) condensiren lässt. Kann man aus diesen Gründen im Allgemeinen der bekannten Theorie BAEYER's zustimmen, so steht doch bisher der sichere Nachweis, dass Ameisensäure und Formaldehyd in assimilirenden Blättern vorkommen und in stricter Beziehung zur synthetischen Function der Chloroplasten stehen, noch aus. Zwar haben schon vor längerer Zeit Untersuchungen von REINKE und BERGMANN das Vorkommen von Ameisensäure in Laubblättern wahrscheinlich gemacht, doch ist die Herkunft und Bedeutung dieser Substanz unsicher; es hat dann in letzter Zeit G. POLACCI<sup>3)</sup> den Nachweis von Formaldehyd in assimilirenden Blättern unter-

1) A. LIEBEN, Monatshefte für Chemie, 16, S. 211 (1895).

2) S. M. LOSANITSCH und M. Z. JOVITSCHITSCH, Ber. der chem. Ges., 30, 1, S. 135 (1897).

3) G. POLACCI, Intorno all' assimilazione clorofillana. Atti dell' Ist. Bot. Pavia, Vol. VII (1900).

nommen, doch bedarf dies noch weiterer bestätigender Untersuchungen. Einzuräumen ist allerdings, dass in normal functionirenden Blättern die Ameisensäure und der Formaldehyd nur in so minimalen Mengen und so verübergend auftreten könnte, dass ein positiver Erfolg der Bemühungen, diese Stoffe aufzusuchen, nicht zu erwarten ist. Deswegen darf die Bestätigung der BAEYER'schen Hypothese nicht allein vom Nachweise des Formaldehyds erwartet werden, sondern muss durch chemische Wahrscheinlichkeitsbeweise ganz anderer Art noch erreicht werden. Ob der von MAQUENNE<sup>1)</sup> geführte Nachweis von Methylalkohol in verschiedenen grünen Pflanzentheilen etwas mit der Sache zu thun haben kann, ist noch unbekannt.

Bemerkenswerth wäre es, wenn die von BOKORNY behauptete Stärkebildung von *Spirogyra* auf Kosten dargereichten Methylals (Methylenglycol-Methoxyläther) für dieses und andere Objecte eine Bestätigung erfahren würde. Erwähnt sei, dass *Aspergillus niger* nach eigenen Beobachtungen im Stande ist, Methylal bei gleichzeitiger Asparagin-Darreichung in geringem Masse zu verarbeiten.

Wären wir auch so optimistisch zu behaupten, dass man immerhin sich ein plausibles biochemisches Bild vom schrittweisen Uebergange der  $\text{CO}_2$  in Zucker im Chlorophyllkorn machen kann, so müsste trotzdem der eigentliche Kernpunkt des Problems, durch welche Mittel im Chloroplasten die Energiespeicherung erreicht wird, gänzlich dunkel genannt werden. Eine Specialfrage, welche auf Grund unserer heutigen physico-chemischen Kenntnisse vielleicht mit einigem Erfolge bearbeitet werden könnte, wäre die, ob nicht ein Vorstadium der Sauerstoffentwicklung bei der Kohlensäure-Assimilation in der Bildung von leicht zersetzlichen, peroxydartigen, stark electropositiven Stoffen zu suchen wäre, welche unter  $\text{O}_2$ -Abgabe sofort nach ihrer Bildung zerfallen; auch könnten solche Stoffe bei der Entreissung von Hydroxylgruppen mitwirken. Es sei daran erinnert, dass schon 1877 durch ERLENMEYER<sup>2)</sup> die Idee ausgesprochen wurde, dass  $\text{CO}_2$  und Wasser zunächst Ameisensäure und  $\text{H}_2\text{O}_2$  liefern könnten.

---

1) MAQUENNE, Compt. rend. **101**, S. 1067 (1886).

2) ERLENMEYER, Ber. der chem. Ges. **10**, S. 634 (1877).

# ZOBODAT - [www.zobodat.at](http://www.zobodat.at)

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

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

Jahr/Year: 1902

Band/Volume: [20](#)

Autor(en)/Author(s): Czapek Friedrich

Artikel/Article: [Chlorophyllfunction und Kohlensäure-Assimilation. 1044-1061](#)