

44. W. Zopf: Zur Kenntnis der Sekrete der Farne.

I. Drüsensekrete von Gold- und Silberfarnen.

Mit einer Abbildung.

Eingegangen am 24. Mai 1906.

Bekanntlich sind die Wedel der Gattungen *Gymnogramme*, *Notochlaena*, *Cheilanthes* dadurch ausgezeichnet, dass sie an ihrer Unterseite zierliche Drüsenhaare bilden, deren kopfförmige Enden krystallinische Ausscheidungen erzeugen.¹⁾

Je nach den Spezies sind diese Abscheidungen gelb oder weiss. Da nun die Drüsen selbst massenhaft und dicht gedrängt auftreten, so nehmen die unteren Blattflächen ausgesprochen gelbe oder weisse Färbungen an, ein Umstand, der den Gärtnern Veranlassung gab, von Goldfarnen und Silberfarnen zu reden.

Bis zur Mitte des 19. Jahrhunderts herrschte die Anschauung, dass es sich bei den genannten Sekreten um wachsartige Substanzen handele.

Ihr trat in einer im Jahre 1851 vor der Berliner Akademie gelesenen Mitteilung²⁾ KLOTZSCH mit der Behauptung entgegen, es lägen kampferartige, in heissem Wasser lösliche Körper von niederem Schmelzpunkt vor: Pseudo-Stearoptene, wie er sie nannte.

Etwa 25 Jahre später bezeichnete DE BARY (Anatomie S. 105) diese Ausscheidungsprodukte als harzartige Körper und die KLOTZSCH'schen Angaben „als jedenfalls revisionsbedürftig.“

STRASBURGER dagegen (Lehrbuch, siebente Aufl. S. 87) fasst die weissen oder goldgelben Überzüge der Gymnogrammen als aus Körnchen oder Schüppchen einer „fettartigen“ Substanz bestehend auf, während WIESNER (Elemente der Anatomie und Physiologie S. 85) sagt: „Die Beschläge auf den Gold- und Silberfarnen sind kristallinische Efflorescenzen einer und derselben gelben, seidenglänzenden, aber gewiss nicht zu echten Fetten (Glyceriden) gehörigen Substanz.“

ENGLER in der letzten Auflage seines Syllabus (S. 65) bezeichnet die Sekrete der Gold- und Silberfarne, auf alte Anschauungen zurückgreifend, als „Wachsüberzug“.

CZAPEK (Biochemie der Pflanzen I, 182) drückt die Vermutung

1) Vergl. die Abbildung in DE BARY's Anatomie, S. 105.

2) Über Pseudostearoptene, welche auf der Aussenseite der Pflanzen vorkommen. Monatsberichte der Berliner Akademie, Dez. 1851.

aus, dass „die Sekrete der Haare der Gold- und Silberfarne wohl nichts mit Wachs zu tun“ haben.

BLASDALE (JUST's Jahresber. 1893, Bd. I, 317) fand das Sekret von *Gymnogramme triangularis* bestehend aus einem Ceropten genannten, hellgelbe Kristalle von 135° Schmelzpunkt bildenden, nach $C_{15}H_{16}O_4$ zusammengesetzten Körper und einer amorphen, farblosen Substanz.

Aus diesen historischen Daten ersieht man, wie sehr die Ansichten über die Natur der in Rede stehenden Ausscheidungsprodukte geteilt sind.

Der Grund für diese Verschiedenheit liegt darin, dass noch niemand, mit Ausnahme von BLASDALE, diese Stoffe in unveränderter, reiner Form zur Darstellung brachte und sie in diesem Zustande einer näheren Untersuchung unterwarf.

Ich habe in den letzten Jahren in dieser Richtung Versuche angestellt, deren Resultate im folgenden teilweise mitgeteilt werden sollen.

Die benutzten Farne sind: *Gymnogramme chrysophylla*, *sulfurea*, *tartarea* und *calomelanos*.

Wie Vorversuche zeigten, sind die Sekrete durchaus nicht reichlich vorhanden. Hieraus ergab sich die Notwendigkeit, von jeder Spezies eine grössere Anzahl von Töpfen heranzuzüchten, was im Laufe von drei Jahren erreicht wurde.¹⁾

Um die Sekrete in unverändertem Zustande zu erhalten, wurde zum Ausziehen der übrigens ganz frischen Wedel ein vollkommen indifferentes Mittel, nämlich Äther, verwandt. Um nun nicht noch etwa andere Stoffe aus den Wedeln mitzubekommen, tauchte ich die Wedel, einen nach dem andern, nur einen Moment in den in einem grossen Becherglas befindlichen Äther ein.

Die Sekrete sind an den Drüsen in sehr fein verteiltem Zustande vorhanden und daher so leicht löslich, dass sie schon bei jenem kurzen Eintauchen vollständig weggelöst werden.

Von dem filtrierten ätherischen Auszuge wurde das Lösungsmittel abdestilliert, wobei man einen kristallinen, gelb oder rotgefärbten oder einen farblosen Rückstand erhält, je nachdem man die eine oder die andere *Gymnogramme* verwandt hat.

Aus diesem Rückstand sind nun die Sekrete in geeigneter Weise zu isolieren.

1. *Gymnogramme chrysophylla* Kaulf.

Die Wedel dieser Spezies sind auf der Unterseite bekanntlich intensiv goldgelb. Im ganzen standen mir 80 Töpfe mit nahezu 1000 Wedeln zur Verfügung.

1) Der Inspektor des botanischen Gartens, Herr HEIDENREICH, hat sich dieser Kulturen in dankenswerter Weise angenommen.

In dem Destillationsrückstande des ätherischen Auszugs liessen sich zwei Körper nachweisen: ein chromroter kristallisierender und ein nahezu farbloser, wachsartiger.

Der chromrote Körper (Gymnogrammen).

Um ihn aus dem genannten Gemisch zu isolieren, empfiehlt es sich, letzteres in nicht zu viel kochendem Benzol zu lösen, die dunkel goldgelb gefärbte Lösung heiss zu filtrieren und im bedeckten Kolben ein paar Tage stehen zu lassen. Hierbei scheidet sich die Hauptmenge des Gymnogrammens in Form von rosettenartigen Aggregaten glänzender Nadeln resp. Blättchen aus, die auf dem Filter gesammelt, mit kleiner Menge kalten Benzols von den Mutterlauge-
resten befreit und auf dem Wasserbad getrocknet chromrot erscheinen und bei etwa 165° schmelzen.

Man reinigt den Körper am besten durch Auskochen mit Petroläther, sowie wiederholtes (4—5 maliges) Umkristallisieren aus kochendem Benzol, bis zur Konstanz des Schmelzpunktes (159°). Bei dieser Temperatur schmilzt das Gymnogrammen ohne Gasentwicklung zur gelben Flüssigkeit.

Beschaffenheit der Kristalle. Die Gymnogrammenkristalle werden aus allen Lösungsmitteln nur dann in roter Farbe erhalten, wenn sie langsam auskristallisieren, also relativ gut ausgebildet sind. Sobald sie aber in mikroskopisch feinsten Nadelchen auftreten, erscheinen sie in Masse rein gelb (goldgelb oder zitronen- bis selbst schwefelgelb), und das ist auch der Fall bei den an der Oberfläche der Drüsen befindlichen Nadelchen. Zertrümmert man wohl-
ausgebildete Kristalle in der Reibschale, so sieht das Pulver ebenfalls goldgelb, auf weissem Papier durch Verreiben sehr fein verteilt sogar schwefelgelb aus.

Am besten ausgebildet zeigten sich die aus ätherischer Lösung gewonnenen Krystalle.

Herr Prof. Dr. BUSZ (Münster) hatte die Güte, sie krystallographisch zu untersuchen und mir folgendes darüber mitzuteilen:

„Die Kristalle treten in plattenförmigen, intensiv gefärbten Prismen auf. Sie gehören wahrscheinlich dem monoklinen Kristallsystem an, zu krystallographischen Messungen aber sind sie zu winzig. Vorherrschend war die bei A und D abgebildete Form eines nach einer Richtung verlängerten Sechsecks, an welchem auch rundliche, aber auf der Platte nicht senkrecht stehende Flächen beobachtet wurden.

Die Symmetrieebene steht senkrecht auf der Längsrichtung. Betrachtet man die Fläche a , nach der die Krystalle tafelförmig ausgebildet sind, als Orthopinakoïd $\infty P \infty (100)$, so kann man die schief dazu gelegene schmale Randfläche c als Basis $oP (001)$ auf-

fassen und die beiden dachförmigen Flächen P als negative Pyramide $-P$ ($11\bar{1}$).

Die Auslöschungsrichtungen liegen auf $\infty P \infty$ (100) parallel und senkrecht zu der Längsrichtung (bei A durch das Kreuz bezeichnet).

Die Krystalle sind vollkommen spaltbar nach der Symmetrieebene und nach der Basis (in B ist s ein Längsspalt, s' ein Querspalt).

Mitunter kommen Platten vor, die seitliche Rundung annehmen und nach den beiden Enden zu allmählich dünner und schmaler werden, was von der hohen Kante aus deutlich zu sehen ist (C).

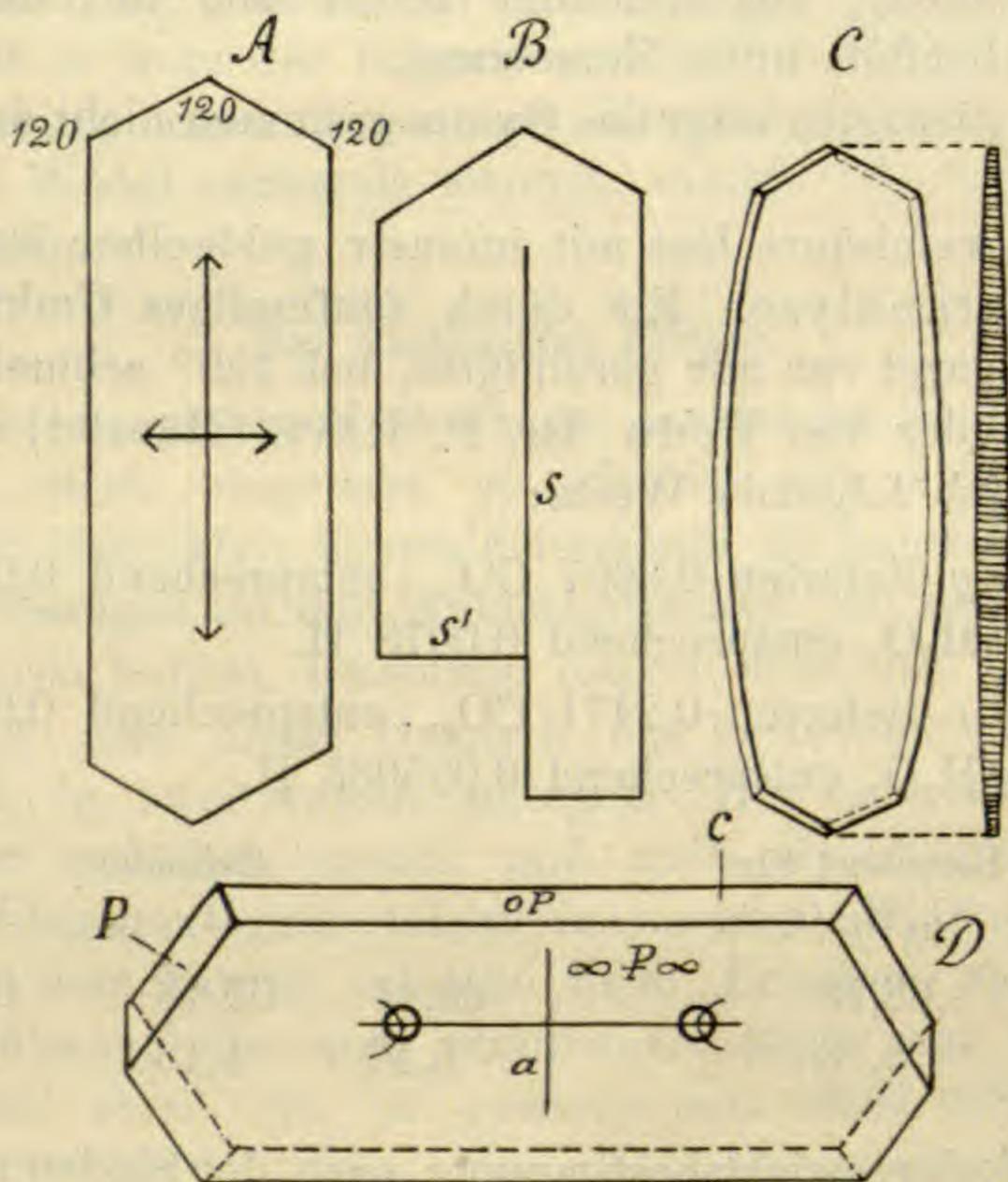


Fig. 1. Aus Äther langsam auskristallisierte Formen des Gymnogrammens, 540fach.

Die Platten zeigen starken Pleochroismus: liegen sie nämlich mit ihrer Längsrichtung parallel dem Hauptschnitt des Polarisators, so erscheinen sie schwefelgelb, in der darauf senkrechten Richtung sind sie rotbraun.

Im konvergenten Lichte bieten etwas dickere Platten hübsche zweiachsige Interferenzfiguren. Die Ebene der optischen Achsen ist parallel der Längsrichtung des Krystalls. Die erste Mittellinie steht senkrecht auf dem Orthopinakoid.“

Wie Herr Geheimrat H. SALKOWSKI festzustellen die Güte hatte, ist das Gymnogrammen in der Chloroformlösung optisch inaktiv.

Löslichkeit. Das Gymnogrammen ist in Wasser, selbst beim Kochen, völlig unlöslich, in kaltem Aceton leicht, in kaltem absoluten

Alkohol mässig leicht, in heissem leicht, in kaltem Äther schwer, in kochendem etwas weniger schwer, in kaltem Chloroform schwer, in heissem ziemlich leicht, in kaltem Eisessig schwer, in heissem leicht, in kaltem Benzol sehr schwer, in kochendem schwer, in kochendem Benzin nicht löslich.

Von kaltem wässerigen Natriumbikarbonat wird es nicht gelöst, von wässriger Sodalösung schwer und unter Zersetzung; von Ammoniak leicht mit orangegelber Farbe unter Zersetzung, die beim Erwärmen sehr schnell auftritt (an dem Verschwinden der orangegelben Farbe zu erkennen); von Kalilauge leicht und mit orangener bis roter Farbe, ebenfalls unter Zersetzung.

Nach dem Gesagten trägt das Gymnogrammen nicht den Charakter einer Säure.

Konz. Schwefelsäure löst mit intensiv goldgelber Farbe.

Elementaranalyse. Ein durch fünfmaliges Umkrystallisieren aus heissem Benzol von mir gereinigtes, bei 159° schmelzendes Präparat gab bei der von Herrn Dr. P. RAVE (Münster) ausgeführten Elementaranalyse folgende Werte:

- I. 0,1438 g lieferten 0,3607 CO_2 , entsprechend 0,09837 C und 0,0703 H_2O , entsprechend 0,0078 H.
 II. 0,0983 g lieferten 0,2471 CO_2 , entsprechend 0,06739 C und 0,0453 H_2O , entsprechend 0,005033 H.

Berechnet für		Gefunden		
$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_5$		I	II	Mittel
C	68,78	68,41	68,48	68,44
H	5,73	5,43	5,13	5,28

Die Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedepunktmethode ergab folgendes Resultat:

Als Lösungsmittel wurden angewandt 25,7351 g Aceton. Das hundertteilige Thermometer stellte sich ein auf $2,731^{\circ}$; 0,2658 g Substanz geben $0,051^{\circ}$ Erhöhung; 0,4981 g Substanz geben $0,090^{\circ}$ Erhöhung.

Molekulargewicht für I 343 für II 364,4. Obige Formel verlangt $M = 314$.

Sonstige Eigenschaften. Das Gymnogrammen hat einen angenehmen aromatischen Geruch. Die alkoholische Lösung reagiert neutral und wird durch Spuren von Eisenchlorid weinrot bis braunrot.

Schon durch blosses Lösen in kaltem Ammoniak, Barytwasser, wässerigem Ätznatron wird das Gymnogrammen gespalten, wie man schon an der Entfärbung der ursprünglich gelben Lösungen sieht.

Wird Gymnogrammen mit absolutem Alkohol am Rückflusskühler andauernd gekocht, z. B. 0,15 g mit 40 ccm Äthylalkohol

2 Stunden lang, so blasst die ursprünglich intensiv goldgelbe Lösung fast bis zur Farblosigkeit aus, und bei allmählichem Eindunsten in breiter Krystallisierschale entstehen hübsche, aus langen feinen Nadeln bestehende Rosetten eines völlig farblosen Körpers, den ich Gymnogrammidin nennen werde. Er lässt sich durch Umkrystallisieren aus heissem 70 proz. Alkohol reinigen und schmilzt bei 114—115° ohne Gasentwicklung. Er zeigt keinen aromatischen Geruch. In schwachem heissen Alkohol ist er leicht löslich, fällt aber beim Erkalten zum Teil aus.

Was endlich den Gehalt der *G. chrysophylla* an Gymnogrammen betrifft, so ist er trotz der intensiv goldgelben Färbung der Wedelunterseite gering, denn bei einem Versuche, bei dem 228 grössere und kleinere Wedel verwandt wurden, erhielt ich nur 2,06 g Roh-Gymnogrammen.

Der wachsartige Körper.

Wird die benzolische Mutterlauge, aus der das Gymnogrammen ausfiel, sehr stark eingeengt, so scheidet sich beim mehrtägigen Stehen in der bedeckten Krystallisierschale ein Substanzgemisch aus, das, durch Absaugen an der Wasserluftpumpe von den dunklen harzigen Schmierern befreit, schmutzig rotgelb erscheint.

Behandelt man dieses Gemisch mit kochendem Petroläther, so lässt es sich in zwei Anteile zerlegen. Der eine Anteil bleibt als in Petroläther unlöslich zurück und stellt Gymnogrammen dar; der andere dagegen geht leicht in Lösung und kann abfiltriert werden. In dem Filtrat entsteht beim Erkalten noch eine sehr schwache Trübung, die man abfiltriert. Engt man nun das fast farblose Filtrat stark ein, so gewinnt man einen nahezu farblosen Körper.

Durch nochmaliges Umkrystallisieren aus heissem Petroläther gereinigt, schmolz er schon bei 63—64°. Sein Ansehen und seine Konsistenz sind wachsartig, d. h. dem Bienenwachs ähnlich. Lässt man seine Lösung im Benzol an der Luft allmählich eindunsten, so bildet sich an der Oberfläche der Flüssigkeit eine aus fettartig glänzenden Blättchen bestehende dicke Haut. Unter dem Mikroskop erscheinen die Blättchen farblos und zeigen keine bestimmte Form. Ich war daher zweifelhaft, ob man den Körper als kristallinisch oder als amorph bezeichnen soll. Allein die Blättchen erwiesen sich als optisch anisotrop.

In Äther, absolutem Alkohol, Petroläther ist der Körper in der Kälte sehr schwer, in der Wärme leicht löslich. Kaltes Benzol löst etwas besser als jene Mittel. Die alkoholische Lösung reagiert neutral und gibt mit Spuren von Eisenchlorid keine besondere Färbung.

2. *Gymnogramme sulphurea* Desv.

Bekanntlich ist die Unterseite der Wedel auch hier mit gelben Drüsen versehen. Zu der Untersuchung wurden etwa 300 Wedel benutzt.

Es ergab sich, dass auch dieser Farn Gymnogrammen erzeugt und daneben Wachs. Das Gymnogrammen war aber nicht so reichlich vorhanden wie bei *G. chrysophylla*. Zur Identifizierung des Gymnogrammens diente neben Schmelzpunkt, Löslichkeit und Kristallform die Darstellung des farblosen Gymnogrammidins.

3. *Gymnogramme calomelanos* Klfs.

Die Wedel scheiden auf der Unterseite ein silberweisses Drüsensekret ab. Zur Untersuchung dienten 219 Wedel, welche von 42 ziemlich kräftig entwickelten Pflanzen stammten.

Zur Gewinnung des Drüsensekretes wurde Äther benutzt und wie bei *G. chrysophylla* und *sulphurea* verfahren.

Der ätherische Auszug erschien fast farblos, kaum grünlich. Beim Abdestillieren erhält man eine weisse Kristallmasse, die durch eine gelbliche Substanz kaum verunreinigt ist.

Sie zeigt einen schwach kampferartigen Geruch. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus heissem Benzol, aus welchem sie beim Erkalten der Hauptmenge nach wieder ausfällt, liess sie sich von den anhängenden gelben Verunreinigungen befreien, wobei der Schmelzpunkt von 140° bis auf $141\text{--}142^{\circ}$ hinaufging. Bei dieser Temperatur schmilzt die Krystallmasse ohne Gasentwicklung.

Aus heissem Benzol allein sowie aus Benzol plus Äther erhält man sie in winzigen Nadelchen.

In Äther ist der Körper sehr leicht löslich, desgleichen in Alkohol. Kochender Petroläther sowie kaltes Benzol lösen sehr schwer; von heissem Benzol wird die Krystallmasse besser gelöst.

Die alkoholische Lösung rötet nicht Lakmuspapier und wird durch Spuren von Eisenchlorid rot bis rotbraun. Konz. Schwefelsäure löst mit gelber Farbe.

Die Substanz erwies sich als stickstofffrei.

Ein Präparat, welches durch fünfmaliges Umkrystallisieren aus heissem Benzol gereinigt worden war und bei $141\text{--}142^{\circ}$ schmolz, gab bei der von Herrn Dr. P. Rave (Münster) ausgeführten Elementaranalyse folgende Werte:

1. 0,1765 g gaben 0,4340 CO_2 entsprechend 1,11836 C, und 0,1020 H_2O entsprechend 0,011333 H.

2. 0,2000 g gaben 0,4873 CO_2 entsprechend 0,1329 C, und 0,1100 H_2O entsprechend 0,012222 H.

	Berechnet für C ₂₀ H ₂₂ O ₆	Gefunden		
		I	II	Mittel
C	67,04	67,06	66,45	66,75
H	6,14	6,42	6,11	6,26

Ich werde die Substanz als Calomelanen bezeichnen.

Mit Wasser erhitzt spaltet sie sich, und es geht mit den Wasserdämpfen ein Spaltungsprodukt über, das ähnlich kampferartig riecht wie das Calomelanen selbst. Ich habe indessen dieses Spaltungsprodukt noch nicht näher prüfen können, da ich nur sehr wenig davon erhielt.

Resultate vorstehender Untersuchungen.

Durch momentanes Eintauchen der Wedel von Goldfarnen (*Gymnogramme chrysophylla* und *sulphurea*) sowie von Silberfarnen (*G. calomelanos*) in ein völlig indifferentes Lösungsmittel (Äther) lassen sich die Drüsensekrete dieser Farne sofort hinweglösen und aus dem Destillationsrückstande leicht rein gewinnen.

Aus dem Destillationsrückstande des ätherischen Auszuges von *Gymnogramme chrysophylla* und *sulphurea* isolierte ich zwei Substanzen; die eine stellt einen schön roten (etwa chromroten, in feiner Verteilung mehr gelb aussehenden), gut kristallisierenden, aromatisch riechenden Körper, das Gymnogrammen, dar, welches bei 159° schmilzt und nach C₁₈H₁₈O₅ zusammengesetzt ist; die andere repräsentiert ein bei 63—64° schmelzendes, neutral reagierendes Wachs.

Gymnogramme calomelanos dagegen ergab einen farblosen, kristallisierenden, bei 141—142° schmelzenden, schwach kampferartig riechenden Stoff von der Zusammensetzung C₂₀H₂₂O₆, den ich Calomelanen nannte.

Auf dem roten bzw. gelben Gymnogrammen beruht zweifellos die gelbe Färbung der Drüsen von *Gymnogramme chrysophylla* und *sulphurea*, auf der Gegenwart des farblosen Calomelanens ebenso zweifellos die weisse Farbe der Drüsen von *Gymnogramme calomelanos*.

Das Gymnogrammen ist von dem nach C₁₆H₁₆O₄ zusammengesetzten, hellgelbe Kristalle vom Schmelzpunkt 135° bildenden Ceropten BLASDALE's, welches von den Drüsen der gelben *Gymnogramme triangularis* abgeschieden wird, durchaus verschieden.

Die Annahme WIESNER's, nach welcher „die Beschläge von Gold- und Silberfarnen von einer und derselben gelben, seiden-glänzenden Substanz“ herrühren sollen, ist demnach nicht mehr haltbar.

Dagegen hat WIESNER durchaus Recht, wenn er behauptet, dass die in Rede stehenden kristallisierenden Sekrete nicht zu den echten Fetten (Glyzeriden) gehören. Sie machen auf Papier weder

bleibende Fettflecke, noch geben sie mit Ätzalkalien schäumende Seifen. Die gegenteilige Annahme STRASBURGER's ist demnach hinfällig.

Das KLOTZSCH'sche Verfahren, die Sekrete der Gold- und Silberfarne durch Überdestillieren mit Wasser zu gewinnen, muss als durchaus verfehlt bezeichnet werden; denn bei diesem gewaltsamen Eingriff werden die oben genannten Körper vollständig zersetzt. Man darf sich daher nicht wundern, wenn KLOTZSCH dabei Substanzen vom Schmelzpunkt 50° erhielt, während die mit indifferenten Mitteln (Äther, Benzol) gewonnenen und gereinigten Sekrete bei 159° (Gymnogrammen) und bei $141\text{--}142^{\circ}$ (Calomelanen) schmelzen.

Die Auffassung DE BARY's, wonach die gelben und weissen Sekrete der Gold- und Silberfarne „harzartige Körper“ darstellen sollen, ist, wenigstens für die von mir untersuchten drei Spezies, unhaltbar.

Dass das bei $63\text{--}64^{\circ}$ schmelzende Wachs, das ich bei der Ätherbehandlung von *Gymnogramme chrysophylla* und *sulphurea* mitbekam, wirklich den Drüsen dieser Farne angehört, wäre zwar möglich. Ich habe es indessen mikroskopisch nicht mit Sicherheit an den Drüsenköpfchen nachweisen können. Daher bleibt für mich einstweilen noch die andere Möglichkeit, dass es von den Epidermiszellen abgeschieden wird. An Menge steht es dem Gymnogrammen nach.

Weitere Untersuchungen über den Gegenstand hoffe ich später mitteilen zu können.

Münster, Botanisches Institut der Universität.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

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

Jahr/Year: 1906

Band/Volume: [24](#)

Autor(en)/Author(s): Zopf Wilhelm Friedrich

Artikel/Article: [Zur Kenntnis der Sekrete der Farne. 264-272](#)