

12. M. Tswett: Über das Pigment des herbstlich vergilbten Laubes.

(Eingegangen am 26. Januar 1908)

Seit zehn Jahren mit der chromatologischen Erforschung des photosynthetischen Apparates beschäftigt, habe ich wiederholt meine Aufmerksamkeit auch auf die Pigmente der herbstlich vergilbten sowie der etiolierten Blätter gelenkt. Die gewonnenen Resultate, welche sich mit denjenigen der Literatur nicht decken, beabsichtige ich in einer monographischen Veröffentlichung ausführlich zu behandeln. Im Interesse der schnellen Klärung einer Frage, die STAHL an dieser Stelle soeben berührt hat, glaube ich, eine sofortige kurzgefaßte Mitteilung meiner Befunde geben zu dürfen.

Die alkohollöslichen Farbstoffe des vergilbten Laubes.

Die verschiedenen in der speziellen Literatur vertretenen Ansichten stimmen mehr oder weniger in dem Punkte überein, daß während des Vergilbens des Laubes ein Schwinden des „grünen Anteils“ des Blattgrüns und ein Hervortreten bzw. eine Vermehrung des gelben Anteils stattfindet. Einige Autoren (WIESNER II 33, SORBY¹⁾ I 229, II 76, TSCHIRCH S. 56) lassen dabei noch Chlorophyllanbildung mitspielen. Nach KOHL soll das Pigment der herbstlich vergilbten Blätter aus Karotin und zwei Xanthophyllen zusammengesetzt sein, wobei als α -Xanthophyll ein in Wasser und in Äther löslicher Farbstoff bezeichnet wird, während als β -Xanthophyll ein gelbes Gemisch von Extraktivstoffen gemeint ist. Außerdem sollen noch zwei besondere Chlorophyllinderivate (Phyllofusicin und ein zweites ungenanntes) vorhanden sein. Leider sind aus den von KOHL mitgeteilten faktischen Befunden keine bestimmten Schlüsse möglich. Ein unbestreitbarer Fehler seiner Methode ist die präliminäre Auskochung der Blätter in Wasser. Es ist ja klar, daß dabei unter Mitwirkung der im vergilbten Laube stark vermehrten Azidität (WIESNER I 479 u. a.) des Zellsaftes, unkontrollierbare Zersetzungen der Farbstoffe stattfinden müssen.

1) SORBY nimmt Chlorophyllanbildung nur in vereinzelt Fällen (Ulmus) an.

Weiter sind die Definitionen KOHLs unsicher oder unexakt. Als α -Xanthophyll wird ein gelber Farbstoff bezeichnet, welcher in Wasser bald löslich (S. 109), bald unlöslich (S. 108) ist. Einmal soll sein erstes Band bei λ 450—470, einmal bei 455—470 liegen, und aus den Zeichnungen 44 und 47 der III. Tafel sind noch für das genannte Band die Parameter 457—475 und 465—480 durch Extrapolierung zu erhalten¹⁾. Ein recht unfaßbares Ding, dies KOHL'sche β -Xanthophyll!

Was das „Karotin“ betrifft, so wird bei KOHL unter dieser Bezeichnung ein Gemisch von eigentlichem Karotin mit Xanthophyllen begriffen, wie ich dies schon früher hervorgehoben habe (TSWETT I 238, III 331). Methoden zur Bestimmung des wirklichen Karotins blieben KOHL wie auch andern bisherigen Forschern unbekannt.

Vom Standpunkte der alten Lehre, nach welcher das Chlorophyll aus einem gelben (Xanthophyll oder Karotin) und einem grünen (Chlorophyll *sensu stricto* der meisten Autoren) Farbstoff besteht, deutet man, wie gesagt, das herbstliche Vergilben des Laubes sehr einfach (vgl. STAHL). Diese noch fest eingewurzelte Lehre ist aber der Wirklichkeit nicht adäquat. Wie vor einigen Jahrzehnten STOKES und SORBY es eingesehen hatten und durch neuere Untersuchungen festgestellt wird (TSWETT II—VI), ist das Chlorophyll ein weit komplizierteres Farbstoffgemisch, als man es nach KRAUS annimmt. Die „grüne Komponente“ ist ein Gemisch von wenigstens zwei „Chlorophyllinen“, von welchen einer als blauer Farbstoff zu bezeichnen ist (Chl. α). Der gelbe Anteil ist ebenfalls ein Gemisch von mehreren Farbstoffen, meiner Xanthophylle α , α' und β sowie des Karotins, welches letzteres in der KRAUS'schen Entmischung vollständig in die obere „Kyanophyll“-Schicht übergeht. Wie geht es nun mit diesen verschiedenen Farbstoffen während der herbstlichen Metamorphose des Chlorophylls?

Zur Erforschung des gelben herbstlichen Blattpigmentes verwendete ich meine Adsorptionsmethode sowie das KRAUS'sche Verfahren. Es wurde im allgemeinen nach folgendem Plan gearbeitet. Die vergilbten Blätter wurden mit Glaspulver oder Schmirgel und

1) Auf diesen Zeichnungen ist ein IV. im Ultraviolett gelegenes Band (auch im Text erwähnt) sowie die Frauenhofer'schen Linien L—P zu sehen. Von einer spektrophotographischen Untersuchung des Ultravioletts erwähnt jedoch KOHL nirgends etwas. Vierbändige Säurederivate von Xanthophyllfarbstoffen hat C. A. SCHUNCK beschrieben und deren ultraviolettes Spektrum abgebildet.

Mg O (behufs Neutralisierung der Säuren) fein zerrieben und dann unter Petroläther weiter verrieben, die erhaltene gelbe Lösung spektroskopisch sowie auf Adsorption (durch CaCO_3) und Verteilung im System Petroläther + 80-prozentigen Alkohol geprüft. Der nach der Adsorption in Lösung gebliebene Farbstoff, sowie das mittels alkoholhaltigen Petroläthers befreite Adsorbat wurde jedes für sich untersucht und der durch Petroläther extrahierte Pflanzenbrei unter alkoholhaltigem Petroläther weiter verrieben, wobei die am Plasma-gerüste adsorbiert gebliebenen Farbstoffe in Lösung gehen. Die erhaltene Lösung wurde gründlich mit Wasser ausgewaschen (von Alkohol befreit) und wie das erste Petrolätherextrakt geprüft¹⁾. Es wurden außerdem alkoholische Extrakte aus zerriebenen Blättern hergestellt und auf Verteilung im genannten zweiphasigen Systeme geprüft.

Folgende Pflanzen wurden untersucht: *Acer platanoides* u. *campestre*, *Aesculus Hippocastanum*, *Aralia*²⁾ sp., *Convallaria majalis*, *Crataegus pinnatifida*, *Fagus sylvatica*, *Funkia Sieboldii*, *Gingko biloba*, *Gleditschia triacantha*, *Iris germanica*, *Larix europaea*, *Liriodendron tulipifera*, *Populus tremula*, *Ptelea trifoliata*, *Pyrus ussuriensis*, *Rhus Toxicodendron*, *Rosa rugosa*, *Sparmannia africana*²⁾.

Sehen wir von den in den Extrakten aus vergilbten Blättern vorkommenden Spuren von Chlorophyllinen ab, so bleibt die Frage zu erledigen: Ist das Pigment der vergilbten Blätter eine Neubildung oder das zurückbleibende Gemenge der gelben Farbstoffe des normalen grünen Blattes? Für die Identifizierung der letzteren waren hier folgende Merkmale maßgebend: Das Karotin wird aus seiner petrolätherischen Lösung durch CaCO_3 nicht adsorbiert und zeigt sich in der KRAUS'schen Entmischung epiphasisch (bleibt vollständig in der oberen petrolätherischen Phase zurück). Die *Xanthophylle* (α , α' und β)³⁾ sind sämtlich aus ihrer petrolätherischen Lösung

1) Vorteilhafter erscheint es, das Material von vornherein mit alkoholhaltigem Petroläther zu extrahieren.

2) Warmhauspflanzen.

3) Ueber die Unterscheidung dieser *Xanthophylle* siehe TSWETT III. Die von mir (II. 238) auf Grund der Löslichkeitsverhältnisse vermutete fundamentale chemische Differenz zwischen Karotin und den Xanthophyllen findet sich durch WILLSTÄTTER's und MIEG's Arbeit vollständig bestätigt. Diese Forscher haben gefunden, daß Xanthophyll im Gegensatz zu Karotin kein Kohlenwasserstoff ist, sondern Sauerstoff enthält. Fraglich bleibt es, welchen der von mir unterschiedenen Xanthophyllen das von WILLSTÄTTER und MIEG analysierte Präparat entspricht.

durch CaCO_3 vollständig adsorbierbar und in der KRAUS'schen Entmischung ausgesprochen hypophasisch, besonders das Xanthophyll β . Es zeigt sich nun, daß der Farbstoff der vergilbten Blätter sich in allen Fällen aus seiner petrolätherischen Lösung durch CaCO_3 fast vollständig niederschlagen ließ und in der Mehrzahl der Fälle epiphasisch war. Als Ausnahmen traf ich nur auf *Gleditschia* und *Aesculus*, wo das Pigment zum größten Teile hypophasisch auftrat. Leider habe ich nicht diesen hypophasischen Anteil näher untersucht und kann nicht sagen, inwieweit dasselbe mit den Xanthophyllen des grünen Blattes übereinstimmt. Jedenfalls steht es fest, daß in der Mehrzahl der Fälle der größte Teil des Pigmentes eine Neubildung darstellt. Die nachweisbaren Spuren von Chlorophyllinen, Karotin oder Xanthophyllen α , α' und β stammen wahrscheinlich aus den Spaltöffnungszellen, welche ich in Übereinstimmung mit früheren Autoren (SACHS, KIENITZ-GERLOFF) auch in vollständig vergilbten Blättern als Chloroplasten führend fand. (*Gingko*, *Populus*, *Pyrus*.)

Da mir das Bedenken kam, ob das Verhalten des Herbst-Xanthophylls (so will ich vorläufig das Pigment der vergilbten Blätter bezeichnen) in der KRAUS'schen Entmischung nicht auf einer laxen Verbindung mit der im vergilbten Laube so reichlich vorhandenen Fette (RISSMÜLLER) beruhe, so unterwarf ich das in Alkohol aufgelöste Pigment aus *Ptelea* einer langdauernden Verseifung mit NaOH und überführte es dann in Petroläther. Es wurde in seinem Verhalten nichts geändert.

Spektroskopisch untersucht, zeigt das Herbst-Xanthophyll drei hinter F gelegene Absorptionsbänder, welche in ihrer Lage etwas variabel sind. Das Pigment dürfte wohl nicht einheitlich sein. Aufschluß darüber wird meine chromatographische Methode liefern.

Angesichts der von TSCHIRCH vertretenen Ansicht, nach welcher beim Vergilben der Blätter Chlorophyllanbildung stattfindet, habe ich vergilbende Blätter (*Acer*, *Gingko*, *Liriodendron*, *Pyrus*, *Tilia parvifolia*) auf diese Frage speziell untersucht. Es ließen sich in den unter Ausschaltung der Säurewirkung hergestellten Extrakten spektroskopisch keine Chlorophyllanbildungsanzeichen beobachten. Ebenso wenig vermochte ich KOHL's Angaben über das Auftreten besonderer Chlorophyllinderivate in vergilbten Blättern bestätigen. Eine richtige Prüfung von KOHL's Beobachtungen war mir übrigens nicht möglich, da dieser Autor das von ihm untersuchte „herbstliche Blatt“ nicht näher bezeichnet hat.

Die angeblichen wasserlöslichen Farbstoffe des vergilbten Laubes¹⁾.

Mehrere Autoren haben angenommen, daß die gelbe Färbung des herbstlichen Laubes teilweise durch wasserlösliche, durch kochendes Wasser extrahierbare Farbstoffe verursacht ist. So KRAUS (S. 104), SORBY (II. 70), welcher diese Stoffe als Chrysophyll und Chrysotannin bezeichnet, und neuerdings KOHL, der dieselben β -Xanthophyll benannte, obgleich zwischen diesen „Extraktivstoffen“ und den Xanthophyllfarbstoffen gar keine Analogie besteht. Die Präexistenz dieser wasserlöslichen gefärbten Stoffe in unversehrten Blättern ist aber nie bewiesen worden, und möglicherweise steht es mit denselben nicht anders als mit dem „Phycophaein“ der Braunalgen, welches sich als ein postmortales Kunstprodukt entpuppt hat (REINKE III, MOLISCH I, TSWETT I).

Zur Erledigung der Sache verfuhr ich in derselben Weise wie bei Prüfung der Phycophaeinfrage. Die vergilbten Blätter wurden in siedendes Wasser geworfen, wobei zwei parallele Versuche angestellt wurden: der eine mit destilliertem Wasser, der andere mit Leitungswasser (welches bekanntlich eine durch Ca CO_3 verursachte, alkalische Reaktion besitzt). Das Wasser befand sich in ERLLENMEYER'schen Kolben, und dieselben wurden zuweilen noch mit einem durchbohrten Propfen verschlossen, um Luftsauerstoff möglichst fernzuhalten.

Es wurden untersucht: *Acer campestre* und *platanoides*, *Aesculus Hippocastanum*, *Fagus sylvatica*, *Gingko biloba*, *Liriodendron tulipifera*, *Populus tremula*, *Ptelea trifoliata*, *Pyrus ussuriensis*, *Rhus Toxicodendron*, *Ulmus campestris*. Die Versuchsergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen.

Dekokte mit destilliertem Wasser sind kaum gefärbt und zwar schmutzig gelblich. Mit Essigsäure versetzt, entfärben sie sich noch mehr. Zusatz von KOH oder NH_4OH bewirkt dagegen sofortiges Auftreten einer schönen goldgelben Farbe, welche

1) Nicht berührt werden hier die in manchen Pflanzen während des Absterbens der Blätter auftretenden, im Zellsaft gelösten Farbstoffe der Erythrophyllgruppe (Anthocyan). Daß es nicht ein einziges Erythrophyll sondern mehrere gibt, haben schon mehrere Forscher betont. Zu den von MOLISCH III in dieser Hinsicht angeführten Autoren sind noch ENGELMANN und besonders SORBY II hinzuzufügen, welcher die Erythrophylle auf Grund ihres Verhaltens gegen Natriumsulfit in drei Gruppen einteilte.

durch Ansäuerung wieder zerstört werden kann. Unter Luftzutritt färbt sich die gelbe alkalische Lösung häufig braun bis rotbraun (*Fagus*, *Liriodendron*, *Ptelea*, *Pyrus*, *Ulmus*) und durch Säurezusatz ist die oxydierte Lösung nicht mehr zu entfärben; sie wird nur aufgehellt.

Dekokte mit Leitungswasser sind gleich am Anfang goldgelb, verhalten sich übrigens gegen Säuren, Alkalien und Sauerstoff wie die Absude mit destilliertem Wasser.

Die Färbung der Wasserdekokte aus vergilbten (wie auch aus grünen) Blättern ist daher durch farblose Chromogene bedingt, deren Alkalisalze gelb sind und unter Sauerstoffaufnahme eine dunkle Farbe annehmen (REINKE's Autoxydatoren). Diese Chromogene sind, wie folgende Versuche zeigen, auch in starkem Alkohol löslich. Es wurden aus zerriebenen *Liriodendron*- und *Acer*-Blättern Extrakte in 90 pCt. Alkohol hergestellt. Mit Wasser versetzt und mittels Chloroform ausgeschüttelt, ließen sich die Extrakte vollständig vom Pigment befreien. Die farblose hydroalkoholische Schicht, mit NH_4OH versetzt, wurde aber sofort gelb. Durch das Vorhandensein dieser in Alkohol übergehenden Chromogene lassen sich die Beobachtungen STAATS' erklären, welcher beim Versetzen eines Alkoholextraktes aus gelben Herbstblättern mit Kalilauge einen braunroten Niederschlag erhielt.

Durch die vorstehenden Versuche ist allerdings nicht ausgeschlossen, daß Spuren der genannten Chromogene in alkalisch reagierenden Protoplasmen vorhanden sind und als gelbe Salze an der Färbung der Blätter teilnehmen. Wäre aber das der Fall, so müßte das Blatt nach Einlegen in Essigsäure blasser werden. Es ist aber keine Verblassung zu beobachten (*Acer*, *Liriodendron*).

Sind die in den wässerigen Dekokten aus herbstlich vergilbten Blättern auftretenden gefärbten Extraktivstoffe an der Färbung der genannten Blätter nicht beteiligt, so spielen sie offenbar die Hauptrolle bei der postmortalen Verfärbung des Laubes (SORBY's Phaiophyllbildung).

Oxydierende Katalysatoren (Enzyme) dürften wohl dabei mitwirken, denn ich habe beobachtet, daß gelbe *Liriodendron*-Blätter, welche selbst bei schnellem Trocknen bei 80 - 95° sich stark bräunen, es nicht tun, wenn sie vorher in heißen Wasserdämpfen (60 Sec.) abgebrüht worden sind. Die Guajac-Reaktion fand ich bei *Liriodendron* und *Ptelea* sehr stark ausgesprochen, bei *Gingko* aber keine. Die unter Oxydation sich bräunenden Chromogene könnten wohl zum

Teil der Gerbstoffgruppe angehören (SORBY's Chrysotannin), *Liriodendron*-Blätter geben jedenfalls eine sehr intensive Gerbstoffreaktion mit Eisensalz.

Naturphilosophisches.

STAHL hat neuerdings den Chemismus des Vergilbens der Blätter in der Weise biologisch zu deuten versucht, daß der nur aus C, O und H bestehende gelbe Anteil des Chlorophylls als wertlos in dem Blatte zurückbleibt, während der „grüne Anteil“, welcher (nach WILLSTÄTTER) außer den genannten Organogenen noch N, Mg und eventuell P enthält, sich zersetzt, wobei die wertvollen N und Mg durch Ableitung in den Stengel für die Pflanze erhalten bleiben. Wie die im vorstehenden Aufsatz angeführten Tatsachen lehren, findet aber ein herbstliches Rückwandern des Mg nach dem vorliegenden Beobachtungsmaterial nicht statt. Ferner ist der „grüne Anteil“ des Chlorophylls aus zwei Chlorophyllinen zusammengesetzt, und es bleibt noch die Frage zu erledigen, ob beide Farbstoffe Mg-haltig sind. Beide Farbstoffe schwinden jedoch beim Vergilben, wie auch die gelben Farbstoffe nicht unzersetzt bleiben. STAHL's biologische Deutung kann sich somit vorläufig nur auf den Stickstoffgehalt der Chlorophylline stützen.

Betreffend die unter demselben Gesichtspunkt von STAHL betrachtete Pigmentation der etiolierten Pflanzen möchte ich bemerken, daß in den etiolierten Zellen die stickstoffhaltigen Plastiden (Etiolinkörner) sich doch wohl entwickeln, und daß deren Pigment, welches, wie dies schon MONTEVERDE erkannte, kein Karotin ist, neben Xanthophyllfarbstoffen noch das Protophyllin TIMIRIAZEF's (Chlorophyllin δ nach meiner Terminologie) als Teilfarbstoff enthält. Dies Chlorophyllin δ wurde nicht nur von TIMIRIAZEF und MONTEVERDE, sondern auch von MIKOSCH und STÖHR, von GREILACH und von mir gesehen.

Zusammenfassung.

Die vergilbten Blätter enthalten nur Spuren von den normalen Farbstoffen des grünen Blattes. Ihre Färbung ist durch einen neuen Farbstoff-(oder Farbstoffgruppe) bedingt, welcher vorläufig als Herbst-Xanthophyll bezeichnet werden kann. Derselbe verhält

sich in der KRAUS'schen Entmischung wie das Karotin, ist aber gleich den Xanthophyllen des grünen Blattes aus einer petrolätherischen Lösung vollständig durch CaCO_3 adsorbierbar. Es ist wahrscheinlich ein Zersetzungsprodukt der normalen Xanthophylle, vielleicht auch des Karotins. Die wasserlöslichen gelb gefärbten Stoffe, welche man mittels Abkochung vergilbter Blätter in Wasser erhalten kann, sind Kunstprodukte, welche an der Färbung der Blätter nicht beteiligt sind. Dieselben spielen aber eine Rolle bei der postmortalen Verfärbung des vergilbten Laubes.

Pflanzenphysiologisches Institut der Universität Warschau.

Literatur.

- ENGELMANN, TH., Bot. Zeit. **45**. 1887. S. 449.
 GREILACH, H., Sitzungsab. Wien-Ak. **113**. 1904. S. 121.
 KIENITZ-GERLOFF, F., Bot. Zeit. **49**. 1891. S. 57.
 KOHL, F., Untersuchungen über das Carotin. Leipzig 1902.
 MIKOSCH, C. u. STÖHR, Sitzungsab. Wien-Ak. **82**. 1880. S. 274.
 MOLISCH, H., I. Bot. Zeit. **63**, I. 1905. S. 131; — II. Ibid., S. 145.
 MONTEVERDE, N., I. Scripta botan. Univ. Petrop. **3**. 1890. S. 107; — II. Acta Horti Petrop. **13**. 1894. S. 901; — III. Bull. Jard. Imp. bot. de St. Petersb. **7**. 1907. S. 37.
 REINKE, J., I. Zeitschr. physiol. Ch. **6**. 1882. S. 263; — II. Bot. Zeit. **41**. 1883. S. 65. III. Ibid. **44**. 1886. S. 178.
 RISSMÜLLER, L., Landw. Versuchsstationen. **17**. 1874. S. 17.
 RYWOSCH, S., Diese Berichte. **15**. 1897. S. 495.
 SACHS, J., Flora, 1863. S. 200.
 SCHUNCK, C. A., I. Proceed. Roy. Soc. London. **65**. 1899. S. 177. II. Ibid. **68**. 1901. S. 474.
 SORBY, H., I. Quart. Journ. of Science, New Series. **1**. 1871. S. 64.
 II. Quart. Journ. of microscop. Science. **11**. 1871. S. 215.
 STAATS, G., Ber. d. d. chem. Ges. **28**. III. 1895. S. 2807.
 STAHL, E., Diese Berichte. **25**. 1907. S. 530.
 TIMIRIAZEF, C., I. Comptes rendus. **109**. 1889. S. 414; — II. Ibid. **120**. 1895. S. 467.
 TSCHIRCH, A., Untersuchungen über das Chlorophyll. Berlin. 1884.
 TSWETT, M., I. Diese Berichte. **24**. 1906. S. 235; II. ibid. S. 316; — III. ibid. S. 384; IV. ibid. **25**. 1907. S. 71; V. ibid. S. 138; VI. ibid. S. 388.
 WIESNER, J., I. Sitzungsab. Wien-Ak. **64**. I. 1871. S. 465; — II. Die natürlichen Einrichtungen zum Schutze des Chlorophylls in den lebenden Pflanzen. Wien 1876.
 WILLSTÄTTER, R. u. MIEG, W., Lieb. Ann. **355**. 1907. S. 1.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

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

Jahr/Year: 1908

Band/Volume: [26a](#)

Autor(en)/Author(s): Tswett (Zwet) Michail Semjonowitsch

Artikel/Article: [Über das Pigment des herbstlich vergilbten Laubes. 94-101](#)