

## 20. O. Tunmann: Über „Einschlüsse“ im Rhizom von Rheum, zugleich ein Beitrag zur Mikrochemie der Oxymethylanthrachinone führenden Pflanzen.

(Mit 1 Abb. im Text.)

(Eingegangen am 27. Februar 1917.)

Die vorliegende Mitteilung bezieht sich auf die im Handel befindlichen geschälten Rhizome des chinesischen Rhabarbers, dessen Stammpflanze bekanntlich noch strittig ist und muß im Anschluß hieran auf andere Oxymethylanthrachinone führende Pflanzen eingehen.

C. HARTWICH<sup>1)</sup> berichtet 1904 über drei Rhabarberrhizome, die nach dem Aufschlagen im Innern anscheinend fremdartige, 2,5 cm lange und bis 1,5 cm breite Körper von eiförmiger oder mandelförmiger Gestalt und gleichmäßiger Struktur aufwiesen. Ihre braune Färbung weicht von der rot und weiß marmorierten des normalen Rhabarbers auffallend ab, von dem die Gebilde durch eine srehilige Korkschiicht getrennt sind. „Ein direkter Zusammenhang zwischen dem fremden Körper und dem Rhizom besteht an den untersuchten Stellen nicht.“ HARTWICH hat auch Untersuchungen über die Bildung dieser allseitig von normalem Gewebe eingeschlossenen „Fremdkörper“ angestellt und fand bei einem der Stücke einen feinen Kanal, der in jeder Hinsicht dem des Fremdkörpers gleicht, gegen das normale Gewebe ebenfalls durch Korkschichten abgegrenzt ist und die Verbindung nach außen herstellt. Dieser Kanal wird als Bohrgang einer Käferlarve gedeutet. In Betracht käme möglicherweise die Larve von *Sinodendron pusillum*. Da die „Fremdkörper“ massiv sind und Reste eines Tieres fehlen, „so bleibt nur übrig anzunehmen, daß das Tier sich durch den Gang in das Rhizom hineinfraß, die Höhlung ausweitete und sie durch den Gang nach kurzer Zeit wieder verließ.“ Höhlung und Gang wurden wieder durch Gewebe ausgefüllt, aus ersterer entstand der „Fremdkörper.“ Ganz sicher ist HARTWICH seiner Deutung nicht, denn er sagt (a. a. O., S. 123): „Aber auch nach dieser, wie ich glaube, am meisten einleuchtenden Erklärung bietet der

1) C. HARTWICH: Über einen abnormen Rhabarber, VOGLS Festschrift, Wien 1904, S. 117.

Fall noch Merkwürdiges, ja Rätselhaftes genug,“ zumal, wie bereits erwähnt, der Bohrkana! sich nur an einem Stücke auffinden ließ.

Später hat J. SCHINDELMEISER<sup>1)</sup> eine ähnliche, wenn nicht die gleiche Bildung beschrieben. An diesen Stücken waren äußerlich „weder makroskopisch noch mikroskopisch Verwundungen oder verwachsene Kanäle“ nachweisbar. Außerdem durchsetzte der „Fremdkörper“ oder „Einschluß“ den größten Teil des Rhizoms und führte in seinem Innern wiederum zwei gleiche, natürlich kleinere Einschlüsse. Es lagen somit drei länglich rundliche in-einander geschachtelte, massive Gebilde vor, die stets, also dreimal, von dem umschließenden Gewebe (ihrer Umhüllung) durch eine Korkschiicht abgeschlossen waren. SCHINDELMEISER schließt sich der Annahme HARTWICHS, daß diese Bildungen durch Insektenfraß hervorgerufen seien, nicht an, „denn der Käfer müßte sich zum mindesten dreimal in das Rhizom hineingefressen haben, um die Neubildungen 1, 2 und 3 zu erzeugen.“

Im vorigen Jahre erhielt ich von einem Drogenhause einige Rhabarberrhizome zur Begutachtung. Die Untersuchung ergab, wie nebenbei bemerkt sein mag, daß die Stücke mit gelbem Ocker „geschönt“ waren. Beim Zerschlagen trat bei einem Stücke auf der Bruchfläche des einen Bruchstückes ein dunkelbraunes Gebilde walzenförmig hervor, welches genau in die muldenförmige Vertiefung des anderen Bruchstückes hineinpaßte. Das Rhizomstück wurde der Länge nach durchsägt und zeigte auf den ersten Blick eine weitgehende Übereinstimmung mit dem in meinem Besitze befindlichen, von SCHINDELMEISER beschriebenen Stücke. Nur waren nicht drei, sondern nur zwei Einschlüsse vorhanden (Fig. 1). Wie es scheint, kommen derartige Bildungen beim chinesischen Rhabarber nicht eben selten vor; wenn man auf sie achten würde, dürfte man sie sicherlich des öfteren auffinden.

Die Untersuchung ergab zunächst, daß äußerlich keine Verletzung oder eine Kanalöffnung zugegen war, und in Übereinstimmung mit den früheren Untersuchungen, daß die Einschlüsse gegen das umschließende Gewebe stets durch eine Korkschiicht abgegrenzt waren. Ebenso wurde, wie an dem SCHINDELMEISERschen Stücke an mehreren Präparaten das Hinüberstreichen der Markstrahlen über die Korktrennungsschiicht einwandfrei festgestellt. Auch die zusammengehörigen Gefäßglieder konnten beiderseits der Korkschiicht ermittelt werden. Nahe der Korkschiicht waren die

---

1) J. SCHINDELMEISER: Pathologische Bildung in einem Rhabarberrhizom, Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm., 1911, XLIX, S. 73.

in ihrer Verbindung unterbrochenen Gefäßglieder mit einer braunroten Kerngummimasse ausgefüllt, verstopft. Wahrscheinlich ist die von J. C. KONINGSBERGER<sup>1)</sup> beschriebene „anormale Harzbildung“ in den Gefäßen einer Rheumart ebenfalls nur eine Ausfüllung von bassorinartigem Kerngummi, gespeichert mit Farbstoffen der Oxyanthrachinonabkömmlinge<sup>2)</sup>.)

Nach meinen Befunden liegen in den beschriebenen Fällen lediglich Ausschaltungen größerer Gewebekomplexe vor; die Gewebesausschaltungen können sich einigemale wiederholen und setzen immer mit der Bildung eines allseitig geschlossenen Korkmantels ein. Ist dies richtig, dann erforderte nur der von HARTWICH<sup>3)</sup> angegebene Bohrkanal eine Erklärung. Es ist ausgeschlossen, daß einem Forscher wie HARTWICH eine unrichtige Beobachtung unterlaufen konnte. Der Gang war an jenem Stücke zweifellos vorhanden. Sieht man aber von der Tätigkeit eines Insektes ganz ab, so läßt sich mit gleicher Berechtigung annehmen, daß in jenem Falle die Gewebesausschaltung sich auch auf einen stärkeren nach einer Wurzel führenden Bündelstrang erstreckte. Diese Deutung würde gleichzeitig die Richtung des vermeintlichen Kanales erklären.

Wie sich aus vorstehendem ergibt, wurde ein mehr oder minder großer Teil eines vollständig normalen Gewebes im Innern des Rhizoms durch Korksichten abgeschnürt. Aus welchem Grunde dieses geschah, kann nur an der lebenden Pflanze und mit Hilfe des Experiments ermittelt werden. Das ursprünglich normale Gewebe muß durch die Ausschaltung weitgehende Veränderungen erlitten haben. Wie oben gezeigt wurde, weist das Zellgerüst im allgemeinen normale Beschaffenheit auf. Die Veränderungen müssen sich somit vorwiegend auf die Inhaltsstoffe beschränken. Schon die ziemlich gleichmäßige, braune Färbung deutet auf die tiefgreifende Veränderung der Zellinhalte hin. Die über diesen Punkt vorliegenden Angaben sind sehr dürftig, sie mußten erweitert werden. Hierbei ergab sich, daß sie zum größten Teile unrichtig sind.

---

1) J. C. KONINGSBERGER: Eine anatomische Eigentümlichkeit einiger *Rheum*-Arten, Bot. Ztg., 1893, LI, S. 85.

2) O. TUNMANN: Pflanzenmikrochemie 1913, S. 238.

3) Einen Tag nach Absendung dieser Arbeit ist C. HARTWICH gestorben. Mit ihm ist ein Hochschullehrer von uns geschieden, der, gleich groß als Forscher wie als Mensch, sich in den weitesten Kreisen größter Beliebtheit und Verehrung erfreute.

HARTWICH streift diese Frage nur nebenbei und sagt (a. a. O., S. 118), daß das abgeschnürte Gewebe sich „nur durch großen Reichtum an Oxalatdrusen und Armut an Farbstoffzellen“ auszeichnet. Eingehender geht SCHINDELMEISER bei der Präparation der Schnitte hierauf ein und kommt zu folgendem Ergebnis: „Die Schnitte des kranken Gewebes zeigten dabei die Eigentümlichkeit, daß sie durch verdünntes Ammoniak oder Alkalilaugen, falls sie vordem nicht gründlich mit verdünnter Salzsäure behandelt waren, sich intensiv schwarzbraun färbten, die bei normalem Rhabarber in solchen Fällen übliche Rotfärbung blieb aus.“ Hieraus schließt er: „Es müssen also in dem Gewebe wenig oder vielleicht gar keine Anthraglykoside vorhanden sein, sondern sich vorwiegend Tannoglykoside gebildet haben, die bekanntlich durch Alkalien dunkel gefärbt werden.“ Auf diesen Satz wird noch zurückzukommen sein, denn wenn man von der oben begründeten Ansicht ausgeht, daß ein normales Gewebe ausgeschaltet wurde, so muß dieses auch ursprünglich einen normalen Gehalt an Anthrachinonderivaten gehabt haben, andererseits ist es wenig wahrscheinlich, daß im Lebensprozeß der Zelle die Anthraglykoside in Tannoglykoside übergehen. Auch postmortal ist eine solche Umwandlung in den Geweben noch nicht festgestellt worden.

Wir müssen somit die Zellinhalte des normalen und die des ausgeschalteten Gewebes einer eingehenden vergleichenden Untersuchung unterziehen.

Im normalen Gewebe des Rhabarberrhizoms finden wir in den Zellen folgende Bestandteile: Die bekannten mächtigen Oxalatdrusen, in großer Menge Stärkekörner und eingetrocknete Farbstoffklumpen, in denen die Glykoside der Oxymethylantrachinone (der Chrysophansäure, des Emodins, Rheins usw.) sowie freie Oxymethylantrachinone enthalten sind. Die Eisenchloridreaktion zeigt uns ferner die Gegenwart der Gallussäure an, die in glykosidischer Bindung als Glykogallin vorliegen soll, und bezieht sich jedenfalls auch auf das Katechin. Schließlich sind noch die eingetrockneten Plasmareste und freie Zucker zu nennen, sowie Enzyme, die der Chemiker schon lange kennt, und denen in neuerer Zeit R. WASICKY<sup>1)</sup> mikrochemisch nachging.

Die Reaktion mit Eisenchlorid fällt in dem ausgeschalteten Gewebe in gleicher Schärfe wie in dem normalen Gewebe aus.

1) R. WASICKY: Zur Mikrochemie der Oxymethylantrachinone und über ein Anthraglykoside spaltendes Enzym im Rhabarber, Ber. Deutsch. bot. Ges. 1915, XXXIII, S. 37.

Es entsteht sofort eine schwärzliche Färbung. Blaue oder grüne Farbentöne treten nur sehr unsicher auf. Das ist leicht erklärlich, denn Gallussäureglykosid wird mit Eisenchlorid blauschwarz, Katechin grünschwarz. Nur werden in dem ausgeschalteten Gewebe die Gefäßwände sehr stark gefärbt. Die Gerbstoffkörper Katechin und Gallussäure sind im ausgeschalteten Gewebe zum größten Teile von den verholzten Membranen aufgesaugt worden.

Merkwürdigerweise wurde bei den bisherigen Untersuchungen vollständig übersehen, daß die im normalen Gewebe große Menge Stärke in dem ausgeschalteten Gewebe vollständig fehlt. Auch in dem von SCHINDELMEISER beschriebenen Stücke fehlen die Stärkekörner. Jedenfalls wurden entweder nur mit Chloralhydrat oder anderen stärkelösenden Reagenzien aufgehellte Präparate angesehen oder es haben bei flüchtiger Betrachtung die feinen Splitterchen und kleinen Bruchstückchen der zahlreichen Oxalatdrüsen Stärkekörner vorgetäuscht. Jedenfalls ist das Fehlen der Stärke wichtig und läßt die tiefgreifenden Änderungen im Lebensprozeß des abgeschnürten Gewebes scharf hervortreten.

Übereinstimmend wurde von HARTWICH und SCHINDELMEISER angegeben, daß in den „Einschlüssen“ eine außerordentliche Vermehrung an Oxalatdrüsen stattgefunden hätte. In der Tat fällt die ungemein dichte Lagerung der mächtigen Oxalatdrüsen in jedem Schnitte sofort auf. Trotzdem erscheint eine vermehrte Oxalatabscheidung aus folgenden Gründen recht fraglich. Man muß nämlich berücksichtigen, daß alle Stärkekörner führenden Parenchymzellen entleert sind, und daß diese entleerten Parenchymzellen sehr stark, zuweilen bis zum Schwinden des Lumens, zusammengepreßt, obliteriert, sind. Die Oxalatzellen fallen natürlich nicht zusammen, werden aber dichter aneinander gedrückt. Derart wird eine vermehrte Oxalatbildung vorgetäuscht. Ähnliches kann von den zahlreichen Farbstoffzellen gesagt werden. Der Farbstoff (Oxymethylanthrachinone) ist bei der Abschnürung, während das noch lebensfähige Gewebe unter hohem Druck gehalten wurde, aus vielen Parenchymzellen herausgedrückt und in die weiten Gefäße gepreßt worden. So kommt es auch, daß die Gefäße ebenfalls aneinander gedrückt wurden. Diese Verhältnisse, die bei den früheren Untersuchungen übersehen worden sind, ließen sich an meinem und an dem SCHINDELMEISERSchen Stücke einwandfrei feststellen. Sie sind vielleicht auch bei den HARTWICHschen Stücken vorhanden, wenigstens scheint die Bemerkung HARTWICHs, „die derberen

Stränge des einen Stückes, das ich oben erwähnte, bestehen im wesentlichen aus solchen“ (Gefäßen) darauf hinzudeuten. Eine vermehrte Oxalatabscheidung in dem abgeschürzten Gewebe läßt sich nicht nachweisen, hat wohl auch nicht stattgefunden, so sehr auch theoretische Erwägungen dafür sprechen mögen.

Dextrose und Lävulose, die sich im normalen Gewebe mikrochemisch in wechselnder Schärfe als Osazone (Verfahren von SENFT), stets aber makrochemisch mit FEHLINGScher Lösung nachweisen lassen, fehlen nach den ausgeführten makrochemischen Bestimmungen ebenfalls im ausgeschalteten Gewebe. Aber selbst an Oxymethylanthrachinone gebundene Zucker waren makrochemisch in 2 g Substanz nach zweistündiger Hydrolyse mit verdünnter Säure nicht nachweisbar. Es sind also freie und gebundene Zucker aus dem ausgeschalteten Gewebe ausgewandert.

Welches Schicksal erfahren nun aber die Oxymethylanthrachinone in dem abgeschlossenen Gewebe? Nach SCHINDELMEISER sollten sie sich, wie bereits erwähnt, vermindert haben oder in Tannoglykoside übergegangen sein. Letzteres ist, wie oben erwiesen, nicht der Fall, da nach erfolgter Hydrolyse makrochemisch kein Zucker nachweisbar ist. Die nunmehr freien Oxymethylanthrachinone können sich entweder nicht verändert haben, oder sie sind oxydiert oder reduziert worden. Eine Oxydation wäre immerhin möglich, erscheint aber wenig wahrscheinlich in einem allseitig von einem dichten Korkmantel umgebenen Gewebe, das zudem von dem umgebenden, in starkem Wachstum begriffenen Gewebe unter hohem Druck gehalten wird. Hier wird man eher an Reduktionsvorgänge denken. Die Reduktionsprodukte der Oxymethylanthrachinone sind als Anthranole (Oxyanthracene, die das Hydroxyl in Stellung 9 oder 10 enthalten) bekannt und treten in der Araroba, dem Roh-Chrysarobin des Holzes von *Andira araroba* Aguiar auf, sowie in den Früchten von *Rhamnus cathartica*. Wir müssen bei der weiteren Erörterung auf die anderen Pflanzen eingehen, die Oxymethylanthrachinone führen.

Die Anthranole werden von Ätzalkalien zunächst gelb gefärbt, später rot. Da nun in der frischen Rinde von *Rhamnus frangula* mit Kalilauge nur eine gelbe Lösung entsteht, die erst allmählich vom Deckglasrande her (durch die oxydierende Wirkung des Luftsauerstoffes) rötlich wird, und HANS MILLER und ich bei frischen *Rumex*-Rhizomen zunächst ebenfalls nur wie im Andiraholze

Gelbfärbung erhielten, so warf ich an anderer Stelle die Frage<sup>1)</sup> auf, ob nicht in den frischen *Rhamnus*-Rinden, also in den lebenden Zellen, die Anthrachinone in ihrer Reduktionsform, als Anthranole, vorliegen können. Für diese Annahme ließ sich noch die Wirkung anführen, frische Faulbaumrinde wirkt ebenso wie Chrysarobin brecherregend. Auch WASICKY erhielt in frischem *Rheum*-Rhizom des Frühjahrs nur Gelbfärbung mit Kalilauge, im Herbstrhizom indessen sofort Rotfärbung. Andererseits habe ich bei der Sublimation von frischer *Rhamnus*-Rinde nur Fettsäure-Kristalle und niemals Anthrachinone erhalten. So läßt sich das Vorkommen von Anthranolen in lebendem Gewebe derzeit nicht erweisen und die Annahme, die Oxymethylantrachinone entstünden erst beim Trockenprozeß aus Oxymethylantranolon durch Oxydation, nicht stützen.

Als Gewebe, in denen Anthranole durch Reduktion entstanden sein könnten, kämen K o r k und B o r k e bei den Rhamnaceen in Betracht. Bei der Bearbeitung des Artikels „Cortex Frangulae“ in der 2. Auflage des TSCHIRCHSchen anatomischen Atlas habe ich gezeigt, daß die Korkzellen von *Rhamnus frangula* keine Anthrachinonderivate führen, trotzdem sie mit rotem Inhalt erfüllt sind und heute kann hinzugefügt werden, daß auch die Korkzellen von *Rhamnus carniolica* und *cathartica* anthrachinonfrei sind. Der Beweis läßt sich auf verschiedenem Wege erbringen. Einmal durch sorgfältige Abtrennung der Korkzellen auf mechanischem Wege und nachfolgende Sublimation. Und des weiteren nach einem Verfahren, das auch für die Lokalisationsermittlung in Betracht kommt. Wir belassen die Schnitte über Nacht in Ammoniakdampf. Ein Teil dieser Schnitte wird in Öl betrachtet (zum Vergleich), der andere Teil kommt unter Deckglas unmittelbar in Salzsäure. Jetzt muß in dem durch Ammoniak geröteten Zellinhalt in wenigen Augenblicken eine körnige bis fein kristallinische chromgelbe Fällung entstehen. Der Farbenumschlag von Rot in Gelb tritt im mikroskopischen Bilde klar in Erscheinung. Durch die Säure werden eben die Anthrachinone aus ihrer ammoniakalischen Lösung ausgefällt.

Ferner könnte man einen Aufschluß über die Umwandlung der Oxymethylantrachinone bei der Bildung der Borke erwarten. Borkenbildung konnte ich, wenn auch nur vereinzelt bei *Rhamnus Purshiana*, hingegen ziemlich regelmäßig bei *Rhamnus*

1) O. TUNMANN: Über die Bildung der Araroba (des Roh-Chrysarobins) *Andria araroba Aguiar*, Apoth. Ztg. 1915, Nr.74 und 75.

*carniolica* ermitteln. Durch die Bildung innerer Phellogenschichten werden mehr oder minder mächtige Teile des (primären) Rindenparenchyms abgestoßen, die zuvor mit Anthrachinonderivaten vollgepfropft waren. Eine Rückwanderung dieser in das innere Parenchym erfolgt nicht. Jedoch sind in der Borke Anthrachinonderivate, selbst auf makrochemischem Wege, nicht nachweisbar. Sie müssen also beim Übertritt der Gewebe in die Borke ungemein schnell zersetzt werden. Vielleicht wird der Anthrachinonkern gesprengt und dann könnten zahlreiche, und zwar ganz verschiedene Verbindungen entstehen (Oxybenzoesäuren, Toluylsäuren, Protocatechusäure, u. a.). Eine Reduktion hat sicher nicht stattgefunden, denn Anthranole sind nicht nachweisbar.

Während nun die Gegenwart der Anthranole im Holze von *Andira araroba* makrochemisch durch die Arbeiten von LIEBERMANN und HESSE u. a., sowie mikrochemisch von mir einwandfrei sichergestellt ist, sind die Befunde von WALIASCHKO und KRASSOWSKI<sup>1)</sup> über das Vorkommen von Emodinanthranol in den Früchten von *Rhamnus cathartica* von einigen Chemikern bezweifelt worden. Meine mikrochemischen Befunde sprechen indessen entschieden für die Gegenwart eines Anthranols. Die ersten Sublimate der Früchte (unreife Beeren, Handelsware) enthalten farblose, zum Teil kristallinisch erstarrende Tropfen, dann chromgelbe Tropfen mit feinen Nadeln. Kalilauge färbt die Tropfen zunächst nur bräunlich, erst bei Zusatz von Wasser und zwar erst nach einigen Minuten, wenn der Sauerstoff der Luft genügend eingewirkt hat, tritt die für Oxymethylanthrachinone bezeichnende „Kirschrotfärbung“ ein. Diese Reaktion zeigt den Anthranolcharakter an. Der homogene Anteil der gelben Tropfen wird kirschrot, die Kristalle in den Sublimationstropfen färben sich nicht. Außerdem sind andere gelbe Farbstoffe vorhanden (Rhamnin und Quercetin). Schwefelsäure färbt die Tropfen nur rotbraun, nach einiger Zeit entsteht eine gelbe Lösung. Bei der Behandlung mit Eisenchlorid bleibt die Kristallmasse der Tropfen farblos, die Lösung wird nach 24 Stunden schwach gelbgrün, beim Erwärmen rötlich (Quercetin, ein Tetraoxyflavonol). Mit Alkalien sind Fettsäuren im Sublimat nachweisbar.

Die Mikrochemie der Anthraglykosidpflanzen ist in neuerer Zeit zusammenfassend dargestellt worden. Wir benutzen zum Nachweis Alkalien, am besten alkoholische Kali- oder

---

1) N. WALIASCHKO und N. KRASSOWSKI: Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 1908, S. 1502.

Natronlauge, die sofort eine kirsch- oder blutrote Färbung hervorrufen muß, die makroskopisch (selbst mit den kleinsten Schnitten) wahrnehmbar ist. Dann hat W. MITLACHER<sup>1)</sup> zum Nachweis die Sublimation herangezogen und SOUÉGES<sup>2)</sup> Ammoniakdampf zur Lokalisationsermittlung benutzt. Durch vergleichende Untersuchungen haben HANS MILLER und ich festgestellt<sup>3)</sup>, daß die Sublimation an Schärfe das Verfahren mit Ammoniakdampf bedeutend übertrifft und nicht selten dann noch zum Ziele führt, wenn die Reaktion mit Kalilauge infolge von Gerbstoffen versagt, wie es beispielsweise bei Früchten von *Rheum*-Arten der Fall ist. In neuester Zeit habe ich die Oxymethylanthrachinone unmittelbar aus etwas Pulver oder einigen Schnitten in kristallisiertem Zustande mit dem Essigäther-Verfahren sichtbar gemacht, einem Verfahren, das ich zum Nachweis des Calumbins in der *Calumba*-Wurzel<sup>4)</sup>, des Lopachols in den *Lopacho*-Hölzern<sup>5)</sup> u. a. benutzte. Es gelangen sofort (innerhalb 1 Minute), noch während des Verdunstens des Essigäthers, zahlreiche einzeln liegende Nadeln, dann Nadeln in Form von Garben, Büscheln, Ähren, Pinseln und Doppelpinseln, oft von ansehnlicher Größe (100—300  $\mu$ ) zur Abscheidung, die anfangs überwiegend rotbraun gefärbt sind, in einigen Stunden aber chromgelb werden und in Drusen übergehen. Derartige Kristalle erhalten wir bei *Rhamnus carniolica* und *cathartica*. Abweichend verhalten sich *Rhamnus frangula* und *Purshiana*; bei diesen ist ein Erwärmen vorteilhaft. Bei *Rhamnus frangula* sind die am Deckglasrande sich abscheidenden Massen und Tropfen fast rotgelb, die wenigen Kristalle bilden sich in Drusenform und erst nach mehreren Stunden aus. Auch bei *Rhamnus Purshiana* ist die Kristallbildung träge, es entstehen Drusen, ebenso bei *Rheum*. Nebenbei bemerkt fallen chemisch reine Emodine aus Essigäther am Objektträger gleichfalls in kleinen Drusen aus. Bei dem Essigäther-Verfahren stehen somit *Rhamnus carniolica* und *cathartica* zusammen und gegenüber den beiden anderen *Rhamnus*-Rinden, denen sich *Rheum* anschließt. Zur Erklärung lassen sich zwei

---

1) W. MITLACHER: Zur Mikrochemie einiger Emodindrogen, Pharm. Praxis 1906, V, Nr. 11.

2) R. SOUÉGES: Anwendung gasförmiger Reagentien z. Charakterisierung der wirksamen Drogenbestandteile, Bull. scienc. pharm., 1911, XVIII, S. 526.

3) O. TUNMANN: Pflanzenmikrochemie 1913, S. 351.

4) O. TUNMANN: Kleinere Beiträge zur Pflanzenmikrochemie, Nr. V. Über die *Calumba*-Wurzel, Pharm. Zentralhalle 1914, LV, S. 775.

5) O. TUNMANN: Der mikrochemische Nachweis des Lopachols Apoth. Ztg. 1915, Nr. 8.

Gründe anführen, einmal der, daß in *Rh. carniolica* und *cathartica* die Oxymethylantrachinone in einer anderen aus Essigäther leicht kristallisierenden Verbindung vorliegen als in *Rh. frangula* und *Purshiana*. Andererseits wäre es nicht ausgeschlossen, daß bei den letztgenannten Rinden Beikörper, die in *Rh. carniolica* und *cathartica* fehlen, der Kristallisation hinderlich sein können.

Diesem Verfahren sei nun ein neues angefügt, dessen ich mich seit kurzem öfters bediene, so beim Nachweis der zu den Flavonen und Flavonolen gehörenden gelben Farbstoffe<sup>1)</sup>. Es ist die Nitrierung. Die Reaktion ist selbstverständlich bei vielen Körpern durchführbar. Jedoch sind die entstehenden Nitroverbindungen in Färbung, Gestalt und Lösungsverhältnissen sehr verschieden. Fallen die Nitrokörper am Deckglasrande aus, dann lassen sich an ihnen leicht weitere Reaktionen vornehmen. Die Nitrierung wird in einfachster Weise durch Erhitzen einiger Schnitte oder der Sublimaten mit konzentrierter Salpetersäure unter Deckglas durchgeführt, zuweilen ist ein Zusatz von Schwefelsäure zur Salpetersäure vorteilhaft. Gute Dienste leistet die Nitrierung bei den Sublimaten. Wenn man einen Schnitt des *Rheum*-Rhizoms unter Deckglas mit konzentrierter Salpetersäure aufkocht, dann bilden sich nach dem Abkühlen, zuweilen erst nach mehreren Stunden zahlreiche bräunlich-gelbe einzeln liegende Nadeln und Büscheln von Nitro-oxymethylantrachinonen, die sich teils auf dem Schnitte teils am Deckglasrande abscheiden (Fig. 3). Sie stimmen in ihrem reaktionellen Verhalten mit den aus den Sublimaten der Pflanzen oder der chemisch reinen Oxymethylantrachinonen erhaltenen Nitroverbindungen überein.

Der mikrochemische Nachweis der Anthranole ist ebenfalls in neuester Zeit durchgeführt worden (TUNMANN, Literat. Nr. 6). Bei der typischen Anthranol-Droge, dem Holze von *Andria araroba* scheiden sich aus kleinsten Splitterchen bei Zusatz von Aceton, Essigäther, Benzol u. a. am Deckglasrande starke Kristallkrusten von gelblicher Farbe ab. Die einzelnen Kristallformen sind nur im Anfange ihrer Ausbildung gut zu erkennen. Bei der Sublimation erhält man von dem kleinsten Holzsplitterchen mehrere Sublimaten. Die ersteren Sublimaten sind farblos, die späteren kanariengelb. Meist bestehen sie aus kleinen Körnern oder Kristallwarzen, die bei gekreuzten Nikols nur schwach aufleuchten. Man kann sie mit Essigäther, Pyridin, Aceton, Anilin u. a. umkristalli-

1) O. TUNMANN: Beiträge zur angewandten Pflanzenmikrochemie Nr. XII. Zur Mikrochemie des Gentisins und der gelben Farbstoffe in *Frasera carolinensis*, Apoth. Ztg. 1916 Nr. 32 u. 33.

sieren. Aus Pyridin fallen am Deckglasrande sehr lange und schwach gelbliche, zu Büscheln vereinte Nadeln von gerader Auslöschung aus, sowie tiefgelb gefärbte Sphärite, während die Pyridinlösung eine rötliche Färbung annimmt. Aus Essigäther entstehen überwiegend gelbe Drusen, aus Anilin tiefbraune, derbe, zu Sternen vereinte Nadeln, aus Aceton gelbe Nadeln und Drusen. Will man bei der Sublimation unmittelbar gute Kristallformen erzielen, dann stehen zwei Wege offen. Man sublimiert bei kleinster Flamme und erhält nach 10—20 Minuten ein farbloses Sublimat mit einzeln liegenden Kristallwarzen, aus denen fast farblose Nadelchen und kleine Prismen hervorschießen. Oder man sublimiert bei höherer Temperatur und ohne den Objektträger zu wechseln, bis ein stark gelbes Sublimat entsteht, in dem sich dann auf der feinkörnigen dichten Grundmasse sehr große farblose oder doch nur schwach gelbliche Kristalle abscheiden, die fast wie gekrümmte Nadeln aussehen; es sind aber mehr oder minder senkrecht auf dem Objektträger stehende Blättchen, wovon man sich leicht überzeugen kann, wenn man ein Deckglas auflegt und dieses etwas andrückt; jetzt treten die zarten Blättchen in Flächenansicht hervor. Die gelbe Farbe der Sublimat ist auf Oxymethylanthrachinone zurückzuführen, die, wenn auch in geringer Menge neben den Anthranolen im *Andira*-Holze vorkommen. Das beste und einfachste Reagens zur Unterscheidung der Anthrachinon- und Anthranolsublimat fand ich in seleniger Schwefelsäure. Die Oxymethylanthrachinon-Sublimat werden hiermit kirschrot, nach einiger Zeit wird der Rand der Flüssigkeit gelblich. Läßt man auf ein Anthranolsublimat einen Tropfen seleniger Schwefelsäure fallen, dann entsteht nur für einen Augenblick eine rote Färbung (infolge des Gehaltes an Oxymethylanthrachinonen), die aber sofort in Blaugrün übergeht und bald blauschwarz wird; nach 12 Stunden erscheint der Tropfen makroskopisch schwarz, mikroskopisch blauschwarz. Der grüne Farbenton kommt dem Emodinanthranol zu, der schwärzliche Farbenton dem Chrysophansäureanthranol, die Färbung zeigt somit zwei Körper an. —

Mit Hilfe der angeführten Reaktionen wurden nunmehr die „Einschlüsse“ der *Rheum*-Rhizome untersucht. Das SCHINDELMEISER'sche Stück gab mit dem kleinsten, kaum sichtbaren Splitterchen mehrere auffallend kräftige Sublimat. Wenn man das Pulver mit gereinigtem Seesand 1:100 durch gutes Verreiben mischt, dann geben 0,001 g Substanz des ausgeschalteten Gewebes (der „Einschlüsse“) noch 7 starke kristallisierte Sublimat, während man von dem umhüllenden normalen Gewebe oder dem eines anderen *Rheum*-Rhizomes im besten Falle 2 gleich starke Sublimat

erhält. Entgegen der Angabe von SCHINDELMEISER sind im ausgeschalteten Gewebe nicht nur weniger Oxymethylanthrachinone als im normalen zugegen, sondern, wie es zunächst scheint, bedeutend mehr. Die Zunahme ist jedoch sicher nur eine scheinbare. Es ist von vornherein schwer verständlich, wie in einem aus dem Verbande abgeschlossenen Gewebe eine Neubildung von Oxymethylanthrachinonen erfolgen könnte. Die „scheinbare“ Zunahme klärt sich denn auch leicht auf, wenn man den oben festgestellten Befund berücksichtigt, daß das ausgeschaltete Parenchym stark zusammengepreßt ist. Daraus folgt, daß in gleich schweren Schnitten des ausgeschalteten und des normalen Gewebes, die ersteren mehr Oxymethylanthrachinone führen müssen als die letzteren, und zwar umsomehr, je weiter die Zusammenpressung des Parenchyms vor sich ging.

Dieser Befund ist auch nach einer anderen Richtung hin wichtig. Er bestätigt völlig einwandfrei und ohne experimentelle Eingriffe die bekannte von W. PFEFFER aufgestellte Ansicht, daß die nicht zuckerartigen Spaltlinge (Aglykone) der Glykoside als schwer diosmierende Körper die Zellen nicht verlassen, nicht auszuwandern vermögen.

Die Sublimate meines Stückes und des SCHINDELMEISER'schen Stückes, sowohl die inneren als die äußeren Zonen (b. und c Fig. 1) der Einschlüsse, zeigten in ihren Reaktionen überwiegend völlige Übereinstimmung. Sie gaben prachtvolle Nitroverbindungen, färbten sich mit Ammoniakdampf tiefrot, ließen sich mit Essigäther umkristallisieren und lösten sich innerhalb kurzer Zeit in Ätzalkalien mit kirschroter Farbe. Erst in ihrem Verhalten gegen konzentrierte Schwefelsäure, besonders nach erfolgtem Erwärmen, traten scharfe Unterschiede hervor. Die Sublimate des SCHINDELMEISER'schen Stückes wurden gelbrot, rot, die Sublimate meines Stückes grünlich. Noch schärfer trat der Unterschied bei Anwendung von seleniger Schwefelsäure hervor (das SCHINDELMEISER'sche Stück rötlich; mein Stück blauschwarz). Nur diese Reaktion war es, die mich auf Anthranole (s. oben) hinwies und nun ergab die eingehendere Durchmusterung der Kristallformen in den Sublimaten bei dem SCHINDELMEISER'schen Stücke einige wenige fast farblose Blättchen, bei meinem Stücke zahlreiche Blättchen, die völlig mit denen im Sublimate des *Andira*-Holzes übereinstimmen (Fig. 2). Daß bei der Kalilaugebehandlung und bei der Nitrierung keine augenfälligen Unterschiede hervortreten, erklärt sich aus dem Umstande,

daß beide Stücke noch Oxymethylantrachinone führen. Bei dem SCHINDELMEISERSchen Stücke sind nur wenig, bei meinem Stücke jedoch reichlich Anthranole gebildet.

So haben durch die vorliegende Untersuchung die „Einschlüsse“ der *Rheum*-Rhizome in anatomischer, besonders aber in biochemischer Hinsicht eine vollständige Aufklärung erhalten. Die durch einen dichten Korkmantel ausgeschalteten großen Gewebekomplexe (Einschlüsse) erfahren tiefgreifende Veränderungen. Die Nährstoffe, Stärke und freie Zucker, sowie der glykosidisch gebundene Zucker werden, wahrscheinlich schon während (oder vor)

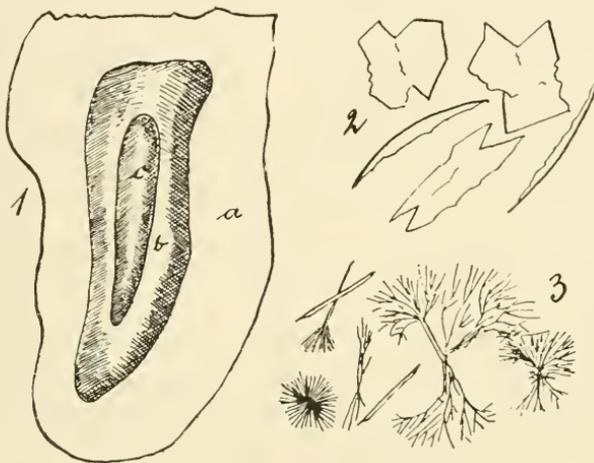


Fig. 1. *Rheum*-Rhizom mit zwei ineinander geschalteten Einschlüssen b und c (Längsschnitt, nat. Größe), b und c sind untereinander und von dem normalen Gewebe a durch Korksichten getrennt.

Fig. 2. Anthranolkristalle aus den Sublimaten der Einschlüsse.

Fig. 3. Kristalle von Nitro-Oxymethylantrachinonen aus Schnitten und Sublimaten.

der Korkbildung herausgezogen, sie wandern aus. Die Oxalate bleiben als echte Sekrete zurück, ebenso die nicht zuckerartigen Spaltlinge der Glykoside, die Gallussäure, das Catechin und die Oxymethylantrachinone. Ein mehr oder minder großer Teil der Oxymethylantrachinone wird durch Reduktion in Anthranole übergeführt. Gleichzeitig werden die parenchymatischen Elemente stark zusammengepreßt, wodurch eine Vermehrung der Oxalate und der Anthrachinonderivate vorgetäuscht wird.

# 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: 1917

Band/Volume: [35](#)

Autor(en)/Author(s): Tunmann Otto

Artikel/Article: [Über „Einschlüsse“ im Rhizom von Rheum, zugleich ein Beitrag zur Mikrochemie der Oxymethylantrachinone führenden Pflanzen 191-203](#)