

66. Hans Molisch: Beiträge zur Mikrochemie der Pflanze. Nr. 8: Über organische, kristallisierende Stoffe in *Gentiana germanica* Willd¹⁾.

(Mit Tafel XI.)

(Eingegangen am 14. November 1917.)

Ich möchte mit wenigen Zeilen hier auf 2 Körper aufmerksam machen, die zumal in den Blättern von *Gentiana germanica* in ziemlicher Menge auftreten, leicht kristallisieren und vielleicht einem Chemiker die Anregung geben, diesen Stoffen auch makrochemisch nachzugehen.

I.

Wenn man die Laubblätter nach dem Trocknen der Mikrosublimation aussetzt, so erhält man bei richtiger, mäßiger Erhitzung ein Sublimat, das eine Unzahl gelber Kristalle enthält (Fig. 1). Sie sind nadel-, stern-, zigarren- oder flachsäulenförmig. Die Säulen sind entweder mit ebenen Endflächen versehen oder an den Enden unregelmäßig splittrig (Fig. 2). Nebenher kommen auch Kristalle vor, die in Gestalt und Farbe von den beschriebenen abweichen, sonst aber in den Löslichkeitsverhältnissen und in den Reaktionen im großen und ganzen übereinstimmen. Diese Kristalle stellen wohl ausgebildete Prismen mit ebenen Endflächen oder Hauben dar und sind entweder farblos oder sehr schwach gelblich gefärbt (Fig. 3). Es handelt sich hier wahrscheinlich um dieselben oder nah verwandte Substanzen.

Die gelben Kristalle sind unlöslich im Wasser, Alkohol, Xylol, Glycerin, wässerigen Chloralhydrat, Olivenöl. In Salzsäure (10 pCt.), Schwefelsäure (10 pCt.), Essigsäure; hingegen leicht löslich in Azeton. In Anilin verschwinden sie und verwandeln sich unter Deckglas in Nadeln oder Nadelsterne von gelber Farbe. — Soda (10 pCt.) läßt sie unverändert, Ammoniak entfärbt allmählich, korrodiert und löst sehr langsam. In Baryt- und Kalkwasser werden

1) Der größte Teil des untersuchten Materiales, für dessen Beschaffung ich Herrn stud. phil. KARL HÖFLER dankbar bin, stammte aus der Umgebung von Schladming und gehörte der *Gentiana anisodonta* Borb. an.

sie nach einiger Zeit tiefbraun. In Chlorkalklösung werden sie langsam vorübergehend hell blaugrün und lösen sich schließlich. Sie sind doppelbrechend.

Die durch die Sublimation erhaltenen gelben Kristalle sollen der Kürze halber als Gentiolutein bezeichnet werden.

Das Gentiolutein kommt nicht bloß in den Laubblättern, sondern auch im Stengel und in den Blüten vor, die größte Ausbeute aber geben die Laubblätter.

Die Blätter von *Gentiana asclepiadea*, *ciliata*, *pneumonanthe* untersuchte ich auf Gentiolutein mit negativem Resultate, hingegen erhielt ich mit den Blättern von *G. ciliata* durch Mikrosublimation gleichfalls Kristalle, aber wesentlich verschieden von denen des Gentioluteins. Diese Kristalle waren oft schon makroskopisch sichtbare Nadeln, gerade oder gebogen, farblos und doppelbrechend (Fig. 7). In Salzsäure (10 pCt.), Schwefelsäure (10 pCt.), Salpetersäure (10 pCt.) und in Essigsäure sind sie unlöslich, in Sodalösung (10 pCt.) bleiben sie unverändert, in Barytwasser werden sie gelb bis bräunlich, in Ammoniak lösen sie sich langsam, in Alkohol und Anilin rasch, in Kalilauge (10 pCt.) gleichfalls rasch aber mit gelber Farbe.

II.

Neben dem Gentiolutein kommt noch ein anderer Körper im Blatte von *Gentiana germanica* in verhältnismäßig großer Menge vor, der im lebenden Blatte stets gelöst ist, aber schon beim Absterben der Zelle oder nach Behandlung mit verschiedenen Säuren in kristallisierter Form auftritt.

Wasser. Wenn man die Oberhaut des Blattes abzieht, im destillierten Wasser einbettet und dann in der feuchten Kammer liegen läßt, so tritt innerhalb einer Stunde oder später eine eigenartige Erscheinung auf: in zahlreichen absterbenden und abgestorbenen Zellen bildet sich ein feinkörniger, bräunlicher Niederschlag und dann an irgend einem Punkte des Zellinneren eine braune sphäritische Masse, von der dann nach allen Richtungen braune gerade oder vielfach hin- und hergebogene, peitschenförmige Fäden ausstrahlen.

In anderen Zellen bildet sich ein gelber kristallinischer Niederschlag, der sich stellenweise aus winzigen Ballen oder aus kleinen Nadelsternen oder aus großen Sphäriten zusammensetzt. (Fig. 4 unten.) Alle diese Niederschläge sind doppelbrechend.

Kocht man frische Blätter von *Gentiana germanica* in dest. Wasser 2—5 Minuten, so erscheinen sie weißfleckig (Fig. 5). Die

Flecke entsprechen großen Kristallaggregaten, bestehend aus farblosen Nadeln und Prismen.

Salzsäure. Unter dem Einflusse 10prozentiger Salzsäure (90 Vol. Wasser + 10 Vol. käufl. Salzsäure) beginnen sich schon im Laufe einer halben Stunde zahlreiche Kristalle innerhalb und außerhalb der Epidermis zu bilden: Kurzstäbchen, Globulite, Kleeblattformen und besonders häufig und charakteristisch sind ellipsoidische Scheibchen, bald regelmäßig ausgebildet, bald an den Polen abgestutzt, oder nur zur Hälfte ausgebildet, so daß sie den Teilkörnern der Zwillingstärkekörner der *Tapioca* ähnlich sehen (Fig. 6). Erreichen die Kristalle eine ansehnliche Größe, so verateten sie eine deutlich gelbe Farbe. Diese Kristalle lösen sich leicht in Alkalien.

Schwefelsäure (10prozentige), läßt sofort oder nach kurzer Zeit zierliche Dendriten (kein Gips!) in den Epidermiszellen hervortreten. Etwas später erscheinen gelbliche Sphärite, Warzen und ähnliche Kristalle wie nach Behandlung mit Salzsäure.

Salpetersäure (10prozentig) gibt ähnliche Kristalle wie Salzsäure.

Essigsäure. Läßt man konzentrierte Essigsäure auf die Epidermis einwirken, so tauchen unmittelbar darauf massenhaft farblose Kristalle auf: stab-, zigarren-, pinsel-, doppelpinselartige ferner Spieße, Sterne und Kreuze (Fig. 8).

Phenol erzeugt im Blattgewebe einen überaus reichen Kristallniederschlag. Die Kristalle sind farblos, tonnen-, wetzsteinartig und oft zu großen Drusen und Klumpen vereint.

Alkohol läßt in den Zellen zunächst einen äußerst feinkörnigen Niederschlag und nach einiger Zeit kurzstachelige Sphärite, Nadelbüschel oder Nadeln von schmutzig bräunlicher oder gelbbraunlicher Farbe entstehen.

Glyzerin. Unter dem Einflusse des Glyzerins tritt zunächst Plasmolyse ein, der Zellinhalt hebt sich von der Wand ab und nimmt dabei eine gelbliche Farbe an. Der gelbliche Farbenton rührt wohl davon her, daß im Zellinhalt ein gelber Körper gelöst ist und seine Lösung, die in der intakten Zelle ungefärbt erscheint, nach dem Wasserentzug konzentrierter wird und nun die Farbe verrät. Nach einiger Zeit kristallisiert ein gelber Körper in Form von Prismen, Sphäriten, Warzen und radiär gestreiften Klumpen heraus.

Die unter II beschriebenen Kristalle, die bei *G. germanica* so leicht und so reichlich zu gewinnen sind, habe ich in den Blättern von *G. pneumonanthe*, *G. cruciata* und *G. asclepiadea* nicht erhalten.

Es wäre nun zunächst die Frage zu beantworten, ob der Körper, der im Blatte die unter II beschriebenen Kristalle gibt, identisch mit den Sublimatkristallen (Gentiolutein) ist. Diese Frage muß verneint werden, denn die Kristalle, die beim Absterben der Zellen oder nach Behandlung mit Alkohol oder Glycerin entstehen, haben andere Eigenschaften als die Kristalle des Sublimates. So lösen sich die nach Alkohol- oder Glycerineinwirkung anschließenden Kristalle nicht in Azeton oder Anilin, während die Sublimatkristalle sich darin leicht lösen. Umgekehrt lösen sich die Sublimatkristalle nicht in Soda (10 pCt.), im Gegensatz zu den Kristallen im Blatte. Es handelt sich um verschiedene Körper.

Eine andere Frage ist die, ob die von mir aus *Gentiana germanica* gewonnenen Substanzen mit irgendwelchen bereits bekannten identisch sind. In erster Linie war da an die Stoffe zu denken, die in der Wurzel und im Rhizom von *Gentiana lutea* und einigen verwandten Arten (*G. punnonica*, *G. purpurea* und *G. punctata*) aufgefunden worden sind, an das Gentiopikrin und Gentisin oder Gentianin.

Gentiopikrin, das bekannte Glykosid der *Enzian*wurzel, ist das Sublimat sicherlich nicht. Denn meine Sublimationskristalle zeigen ganz andere Löslichkeitsverhältnisse und außerdem gelang es mir nicht, aus dem Rhizom von *G. lutea* die Kristalle meiner Substanzen zu gewinnen, weder durch Sublimation noch durch die angeführten Reagentien.

Auch aus Gentianin kann das Sublimat nicht bestehen, denn die Löslichkeit beider Substanzen ist wesentlich verschieden. Nach TUNMANN¹⁾ sind die Sublimatkristalle farblos und lösen sich in wässriger Chloralhydratlösung. Beides trifft für unsere Sublimatkristalle nicht zu, denn sie sind intensiv gelb und lösen sich in Chloralhydrat nicht. Auch ihre Gestalt ist verschieden.

Ich habe auch jene Kristalle, wie sie in dem Blatte von *Gentiana germanica* unter dem Einfluß von Säuren entstehen, mit der getrockneten Wurzel von *Gentiana lutea* niemals erhalten.

Über die Stoffgruppe, zu der die unter I und II beschriebenen Körper gehören, vermag ich auf Grund meiner mikrochemischen Befunde nichts Bestimmtes auszusagen, ich muß mich vielmehr damit bescheiden, mit meinen Mitteilungen die Aufmerksamkeit der Chemiker auf das Blatt von *Gentiana germanica* zu lenken, um

1) TUNMANN, O., Pflanzenmikrochemie. Berlin 1918. p. 406. Vgl. auch TSCHIRCH, A., Handbuch d. Pharmakogn., 2. Abt., p. 1594.

eine makrochemische Prüfung anzuregen, von der allein weitere Aufschlüsse über die beschriebenen kristallisierenden Körper zu erwarten sind. Hier winkt ein dankbares Arbeitsfeld.

III.

Zusammenfassung.

1. Aus den Blättern von *Gentiana germanica* Willd. erhält man durch Mikrosublimation einen leicht kristallisierbaren Körper von gelber Farbe, der vorläufig mit keinem bekannten identifiziert werden konnte und als Gentiolutein bezeichnet wird.

2. Überdies erhält man in der Oberhaut und dem Mesophyll des Blattes der gleichen Pflanze unter dem Einfluß wasserentziehender Mittel oder verschiedener Säuren reichlich kristallisierte Niederschläge, die aber nicht den Gentiolutein angehören, sondern einem andern Körper.

Erklärung der Tafel XI.

Gentiana germanica.

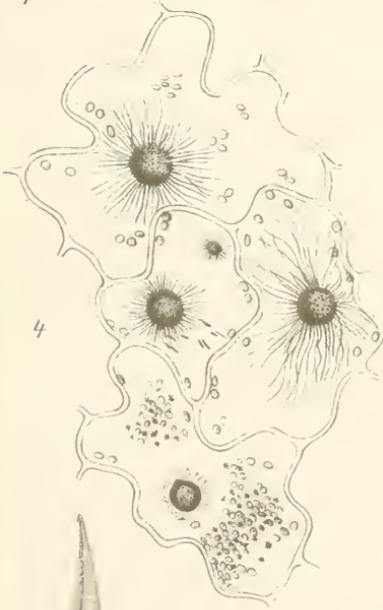
- Fig. 1. Kristalle von Gentiolutein, erhalten durch Mikrosublimation aus dem Blatte. Vgr. etwa 80.
- Fig. 2 u. 3. Die Kristalle der Fig. 1 stärker vergrößert. Vgr. etwa 390.
- Fig. 4. Vier Zellen der Oberhaut des Blattes, in denen sich beim Absterben im Wasser sphäritische Massen gebildet haben, von denen gerade oder hin- und hergebogene bräunliche Fäden ausstrahlen. Vgr. etwa 390.
- Fig. 5. Laubblatt, im Wasser gekocht, erscheint weiß punktiert. Die Punkte bestehen aus großen Kristallaggregaten eines unbekanntes Körpers. Nat. Gr.
- Fig. 6. Kristalle einer unbekanntes Verbindung, entstanden nach Behandlung des Blattes mit Salzsäure. Vgr. etwa 390.
- Fig. 7. *Gentiana ciliata*. Ein Stück eines Baumwollfadens, auf dem sich bei der Sublimation Kristalle gebildet haben.
- Fig. 8. Kristalle einer unbekanntes Substanz, gewonnen nach Behandlung des Blattes mit Essigsäure. Vgr. etwa 390.



1



6



4



8



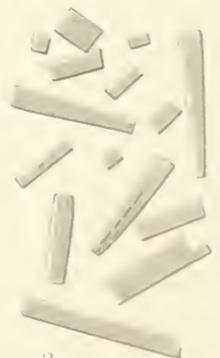
5



7



2



3

Berichtigungen.

- S. 1 Zeile 2 von oben lies „M. O. REINHARDT“ statt „R. KOLKWITZ“.
S. 22 Zeile 3 von unten lies „gelblichgrün“ statt „gelbgrün“.
S. 22 Zeile 4 von unten lies „anormalen“ statt „normalen“.
S. 23 Zeile 20 von oben lies „im“ statt „in“.
S. 24 Zeile 13 von unten lies „Individuum“ statt „Idividuum“.
S. 25 Zeile 15 von unten lies „degressiver“ statt „regressiver“.
S. 25 Zeile 22 von unten lies „degressive“ statt „regressive“.
S. 26 Zeile 13 von unten lies „mutatio“ statt „mutativ“.
S. 26 Zeile 9 von unten lies „brevistylis“ statt „loevistylis“.
S. 26 Zeile 2 von unten lies „cruciate-flowered“ statt „cruciata-floweren“.
S. 46 Zeile 19 von oben lies $\theta\acute{\epsilon}k\epsilon\tau\epsilon$ statt $\theta\rho' \epsilon\kappa\epsilon\tau\epsilon$.
S. 122 Zeile 8 von oben lies „Ecuador“ statt „Ecador“.
S. 127 Zeile 18 von unten lies „gewinnen“ statt „gewinnen,“.
S. 638 Zeile 4 von unten lies „ $\gamma\acute{\iota}\rho$ $\delta\eta$ $\gamma\gamma\mu\upsilon\sigma\pi\acute{\epsilon}\rho\mu\alpha\tau\omicron\nu$ “ statt „ $\gamma\alpha\rho$ $\delta\eta$ $\gamma\gamma\mu\upsilon\sigma\text{-}\acute{\epsilon}\rho\mu\alpha\tau\omicron\nu$ “.
S. 639 Zeile 11 von oben lies „ $\lambda\upsilon\kappa\acute{\iota}\omega\nu$ “ statt „ $\gamma\lambda\upsilon\kappa\acute{\iota}\omega\nu$ “.
S. 639 Zeile 12 von unten lies „ $\acute{\epsilon}\nu$ $\tau\alpha\acute{\iota}\varsigma$ “ statt „ $\acute{\epsilon}\nu$ $\tau\alpha\acute{\iota}\varsigma$ “.
S. 639 Zeile 11 von unten lies „ $\kappa\alpha$ $\sigma\acute{\iota}\mu\epsilon\nu\omicron\iota$ “ statt „ α $\sigma\acute{\iota}\mu\epsilon\nu\omicron\mu\eta$ “.
S. 640 Zeile 2 von oben lies „ $\tau\acute{\rho}\delta\varsigma$ “ statt „ $\tau\acute{\rho}\theta\varsigma$ “.
S. 640 Zeile 8 von oben lies „ $\acute{\epsilon}\chi\theta\acute{\iota}\mu\epsilon\nu\alpha$ “ statt „ $\acute{\epsilon}\chi\theta\omicron\mu\epsilon\nu\alpha$ “.
S. 145 Zeile 9 von unten lies „(0,08 %)“ statt „(0,8 %)“.
S. 653 Zeile 2 von oben lies „Nr. 9“ statt „Nr. 8“.

ZOBODAT - 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): Molisch Hans

Artikel/Article: [Beiträge zur Mikrochemie der Pflanze. Nr. 8: Über organische, kristallisierende Stoffe in *Gentiana germanica* Willd. 653-657](#)