

## 68. Arthur Meyer: Die chemische Zusammensetzung des Assimilationssekretes.

(Eingegangen am 17. November 1917.)

Ich habe in meiner Mitteilung über das Assimilationssekret<sup>1)</sup> in diesem Bande der Berichte darauf hingewiesen, daß die Tröpfchen des Assimilationssekretes sich mikrochemisch gut von Fetttropfchen unterscheiden lassen.

Behandelt man die Sekrettröpfchen 1. mit ammoniakalischer Kalilauge, so werden sie nicht kristallinisch, während dieses bei den Fetttropfchen der Fall ist, behandelt man sie 2. mit rauchender Salpetersäure, so werden sie nach ein paar Tagen höhlig, während die Fetttropfen klar bleiben.

Die zu diesen und den sogleich weiter mitzuteilenden Reaktionen benutzten Tröpfchen des Assimilationssekretes lagen in älteren, aber noch völlig grünen Laubblättern. Sie zeigten folgende für unsere Auseinandersetzungen wichtige Reaktionen.

Wasser: löst nicht unter Deckglas (schwerlöslich in Wasser).

Alkohol von 95 pCt.: löst. Alkohol von 40 pCt. löst nicht unter Deckglas.

Äther: löst.

Eisessig + 15 pCt. Wasser: löst nicht (unter Deckglas).

Reine Essigsäure: löst leicht.

Osmiumsäure, 2proz.: bräunt.

Ammoniakalische Silbernitratlösung: schwärzt. Das Präparat wurde mit dem Reagens, unter Deckglas eingeschlossen, eine Zeit lang liegen gelassen. *Astrantia major* zeigte im Oktober die Reaktion gut.

Erhitzen auf 120 Grad: Das Assimilationssekret verflüchtigt sich. Als ein Schnitt eines Blattes von *Funkia* auf dem Objektträger offen erwärmt worden war, stiegen bei Zusatz von Wasser zu dem trocknen Präparate noch Tröpfchen des Sekretes auf, noch besser sah man sie bei Zusatz von Essigsäure + 15 pCt. Wasser.

1) ARTH. MEYER: Das während des Assimilationsprozesses in den Chloroplasten entstehende Sekret.

Wurde das Präparat ungefähr eine Stunde auf 120 Grad erwärmt, so ließen sich keine Tröpfchen des Sekretes mehr nachweisen. Das Assimilationssekret ist spezifisch leichter als Wasser.

Die Gesamtmenge des Sekretes beträgt in 1 kg dunkelgrünen Blättern von *Tropaeolum majus* ungefähr  $0,5 \text{ cm}^3$  <sup>1)</sup>, in älteren Blättern kurz vor dem Vergilben  $2,14 \text{ cm}^3$ .

Diese Zahlen wurden für dunkelgrüne Blätter folgendermaßen gewonnen:

Die durchschnittliche Menge des Sekretes in einer Palisadenzelle beträgt, wie ich früher zeigte  $14,4 \mu^3$ .

1 Quadratmillimeter des Blattes enthält (nach zwei Zählungen an zwei verschiedenen Blättern) durchschnittlich 5200 Palisadenzellen.

1 Quadratcentimeter des Blattes wiegt 0,02 g.

Auf 77 in den Palisadenzellen liegenden Chromatophoren kommen bei *Tropaeolum* 23 im Schwammparenchym liegende (HABERLANDT, Physiol. Pflanzenanatomie, 1909, S. 251).

Danach enthält ein Kilo Blätter in den Palisadenzellen  $0,3744 \text{ cm}^3$  Sekret, in den Schwammparenchymzellen  $0,1118 \text{ cm}^3$ , zusammen  $0,4868 \text{ cm}^3$  Sekret.

Entsprechend der Flüchtigkeit und der Aetherlöslichkeit des Sekretes habe ich zuerst versucht durch Erhitzen des Blattpulvers, dann durch Ausziehen mit Aether und Behandlung des Extraktes eine Substanz von den Eigenschaften des Assimilationssekretes zu erhalten.

Ende September wurde eine Portion noch grüner Blätter von *Funkia Sieboldiana* ohne Mittelrippe und Stiel geerntet, an der Luft, dann über Kalk getrocknet und pulverisiert.

Zuerst wurden 200 g in einem Destillierkolben, unter Vorlegung eines Kühlers erst auf 102 Grad, dann auf 120 Grad erwärmt.

Es ging etwas getrübbtes, eigentümlich riechendes ammoniakalische Silberlösung reduzierendes Wasser über, welches mit Aether ausgeschüttelt wurde. Nach dem Verdampfen des Aethers blieben ein paar Tröpfchen einer dicklichen, gelblich gefärbten Flüssigkeit zurück, die sich in Alkohol lösten. Ein Tröpfchen der Flüssigkeit wurde mit rauchender Salpetersäure unter Deckglas eingeschlossen; es erschien nach einigen Tagen von Höhlchen durchsetzt.

1) ARTH. MEYER: Das ergastische Eiweiß und die vitulogenen Substanzen der Palisadenzellen von *Tropaeolum majus*.

Es zeigte sich also, daß mit dem Wasser eine eigenartig riechende und mit Aether ausschüttelbare Substanz übergang, sonst, auch bei höherer Temperatur, keine auffallende Substanz. Ich machte deshalb weiter folgenden Versuch. 150 g des trockenen Blattpulvers wurde in einem großen SOXHLET'schen Extraktionsapparate mit Aether völlig ausgezogen. Der ätherische Auszug, welcher durch die Chloroplastenfarbstoffe tief grün gefärbt war, wurde in einem Kolben schnell von der Hauptmenge des Aethers befreit. Durch Einleiten von Wasserdampf wurden die flüchtigen Bestandteile übergetrieben. Das wässrige Destillat roch stark und eigenartig und war gelblich getrübt. Es wurde mit wenig Aether ausgeschüttelt, und dieser nahm eine gelbliche Farbe und einen intensiven Geruch an, welcher sehr an frisch gefallenes und feucht gehaltenes Laub erinnerte. Die Farbe des Aetherauszuges verblaßte schnell am Licht, und der Geruch desselben verschwand völlig beim Abdampfen des Aethers. Als die ätherische Ausschüttelung im offenen Schälchen verdampft wurde, blieb eine gelbliche dickliche schwach duftende Flüssigkeit zurück die nach einem Tag von Kristallnadelchen durchsetzt erschien.

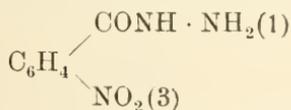
Die Substanz schwärzte Osmiumsäure.

Das von mit Wasserdampf flüchtigen Bestandteilen befreite Extrakt wurde bei 100 Grad getrocknet und dann in einem Helmkölbchen erst auf 102, dann höher bis auf 200 Grad erhitzt. Es gingen nur ganz unbedeutende Mengen von Wasser und öliger Substanz über, die sich im Helm des kleinen Kölbchens niederschlugen.

Es hatte sich danach gezeigt, daß die bei 120 Grad flüchtigen Substanzen schon mit Wasserdampf übergehen.

Es kann also kein Zweifel sein, daß die ätherlösliche, flüchtige Substanz des Assimilationssekretes schon mit Wasserdämpfen übergeht. Über die mit Wasserdämpfen übergehenden Substanzen sind wir aber schon in vorzüglicher Weise durch REINKE und CURTIUS unterrichtet. REINKE (1881) und REINKE und KRÄTZSCHMAR (1883) zeigten, daß in den wässrigen Destillaten aller untersuchten Laubblätter der Angiospermen, Gymnospermen, Pteridophyten und Moose FLEMMING'S Lösung oder ammoniakalische Silbernitratlösung reduzierende Substanzen vorkommen. Diese fehlen den Pilzen, fehlen auch in dunkel erzogenen Keimlingen, aus welchen jedoch nach zehntägiger Beleuchtung ein reduzierendes Destillat gewonnen werden kann (1883, S. 70). Die reduzierenden Substanzen erwiesen sich dabei als so verbreitet, daß man annehmen konnte, „daß dieselben zu den unerläßlichen Stoffwechselprodukten der chlorophyll-

haltigen Gewebe gehören. (CURTIUS und REINKE 1897, S. 202.) CURTIUS und REINKE (1897) untersuchten die Frage weiter und CURTIUS stellte mittelst des m-Nitrobenzhydrazids



aus den Aldehyden der Blätterdestillate verschiedener Bäume ein Kondensationsprodukt her, dessen Bau er festzustellen suchte. CURTIUS und FRANZEN klärten dann 1912 die Konstitution „eines und zwar des überall sich findenden Blätteraldehyds“ völlig, des

$\alpha$ ,  $\beta$ -Hexylenaldehyds  $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$ . Dieser

ist nach CURTIUS (1912, S. 96) ein farbloses Öl, welches bei 47 bis 48 Grad, bei 17 mm Druck übergeht, sich aber selbst im Vakuum nicht ohne Zersetzung destillieren läßt und beim Verdampfen einer ätherischen Lösung sich teilweise mit verflüchtigt. Das Kondensationsprodukt, welches CURTIUS und FRANZEN aus 24 Arten von Angiospermenblättern und dem Adlerfarn erhielt, bestand fast nur aus  $\alpha$ ,  $\beta$ -Hexylenaldehyd (S. 97).

Es liegt nahe, in diesem Aldehyde einen Hauptbestandteil des Assimilationssekretes zu erblicken. Es stünde damit in Übereinstimmung, daß sich die Tröpfchen des Assimilationssekretes in Aether und Alkohol lösen, daß sie flüchtig sind und ammoniakalische Silbernitratlösung reduzieren. Das allgemeine Vorkommen des Hexylenaldehyds in allen untersuchten Blättern korrespondiert mit dem allgemeinen Vorkommen des Assimilationssekretes in den Chloroplasten der Blätter und die physiologischen Erfahrungen sind mit unserer Anschauung in Einklang zu bringen.

Die Chloroplasten etiolierter Blätter enthalten kein Assimilationssekret, deshalb kann man auch aus etiolierten Keimlingen kein Aldehyd erhalten, während die Blätter in den ergrünten Chloroplasten sofort bei der Assimilation Sekrettröpfchen bilden und demnach auch ein reduzierendes Destillat geben.

Daß REINKE und BRAUMÜLLER (1899) keine regelmäßig geringere Ausbeute an Kondensationsprodukt beobachten konnten, als sie 2 bis 5 Tage verdunkelte Blätter mit unverdunkelten verglichen, daß sie bei *Robinia* fanden: nach 2 tägiger Verdunkelung, unverdunkelt 0,07, verdunkelt 0,034; nach 12 tägiger Verdunkelung, unverdunkelt 0,044, verdunkelt 0,034 usw. ist erklärlich, da die Menge des Sekretes der Blätter der verglichenen Individuen durch

monatelang verschiedene Assimilationstätigkeit der betreffenden Objekte so verschieden werden konnte, daß die kleine Zunahme an Sekret, welche die 5tägige Assimilation bewirkte, verdeckt werden konnte.

Auch die Erfahrung, welche REINKE und KRÄTZSCHMAR (1883, S. 72) machten, erklärt sich von unserem Standpunkt aus leicht. „Im Sommer 1881 erwiesen sich sämtliche untersuchten Arten von *Salix*, sowie *Vitis vinifera* sehr reich an flüchtigen reduzierenden Körpern, in einem zum vierten Teile mit dem Destillat gefüllten Probierzylinder ward auf Zusatz von etwas FEHLINGScher Lösung ein dicker Bodensatz von Kupferoxyd ausgeschieden. Als dagegen im Sommer 1882, wo fast ununterbrochen kühles regnerisches Wetter und bedeckter Himmel vorherrschte, große Quantitäten von Weiden- und Pappelblättern behufs Darstellung der Substanz im großen in Arbeit genommen wurden, zeigten die erhaltenen Destillate nur Spuren von Reduktionsvermögen gegen FEHLINGS Lösung, etwa in dem Grade wie diejenigen Blütenpflanzen, welche relativ am ärmsten an Substanz bei unserer Untersuchung gefunden wurden.“

Eine Zunahme der Menge des Kondensationsproduktes würde man, vorausgesetzt, daß die Fehlerquellen bei der Bestimmungsmethode nicht zu groß sind, und daß keine Reduktion oder Oxydation des Aldehydes während des Alterns der Blätter eintritt, wahrscheinlich stets erhalten, wenn man grüne Blätter eines Individuums, die sich unter annähernd gleichen Assimilationsbedingungen befanden, im Frühjahr, Sommer und Herbst untersuchte.

Wir haben gesehen, daß in 1 Kilogramm der dunkelgrünen Blätter von *Tropaeolum* die Menge des Assimilationssekretes etwas weniger als 0,5 g beträgt. Diese Zahl ist selbstverständlich von geringer Genauigkeit, aber doch soweit zuverlässig, um den Schluß zu erlauben, daß das Assimilationssekret wahrscheinlich nicht nur aus  $\alpha$ ,  $\beta$ -Hexylenaldehyd besteht. CURTIUS und FRANZEN erhielten aus 1 kg Blättern 0,0225 bis 0,35 g Kondensationsprodukt, im Mittel aus den mit 16 verschiedenen Pflanzen angestellten Versuchen 0,13 g. Das *Tropaeolum*blatt hatte viel kürzere Zeit assimiliert als die meisten der im Juli gesammelten Blätter der beiden Autoren, und wenn wir annehmen, daß 0,2 g Kondensationsprodukt aus *Tropaeolum* gewonnen werden könnte, so überschreiten wir wohl schon das tatsächlich vorkommende. 0,2 g Kondensationsprodukt entspricht aber 0,075 g des Aldehyds und diesen ständen dann mindestens 0,3—0,4 g Assimilationssekret gegenüber.

Wir haben also anzunehmen, daß an der Zusammensetzung des Assimilationssekretes noch andere Substanzen teil nehmen, die schwer löslich in Wasser und wenigstens teilweise spezifisch leichter als Wasser sind. Wir dürfen wohl zuerst vermuten, daß einige der Körper, welche CURTIUS und FRANZEN (1914, S. 130) weiter durch Destillation der Blätter mit Wasser erhielten, ebenfalls aus dem Assimilationssekrete stammen, so vorzüglich Hexylensäure und ihre Homologen, die höheren Homologen des  $\alpha$ ,  $\beta$ -Hexylenaldehyds und der Hexylenalkohol. Es ist ja zu vermuten, daß in den Chloroplasten am Tage Reduktionsprozesse, in der Nacht Oxydationsprozesse stattfinden, die auch den Aldehyd ergreifen können.

Bei der Suche nach den Bestandteilen des Assimilationssekretes unter den aus den Blättern makrochemisch hergestellten Stoffen, haben wir neben den mikrochemischen Eigenschaften der betreffenden Körper, namentlich das ganz allgemeine Auftreten eines Stoffes in den Blättern zu berücksichtigen. Vorzüglich in jungen Blättern können wir eine gleichmäßige qualitative Zusammensetzung des Sekretes erwarten. Wir wissen aber noch nicht, ob die Blätter bei der Transpiration Sekretbestandteile mit dem Wasserdampf abgeben, und wir wissen nicht, ob alle Bestandteile des Sekretes gleichmäßig entweichen und ob vielleicht auch Bestandteile des Sekretes veratmet werden, so daß mit dem Alter eine größere Veränderung des Sekretes eintreten könnte.

CURTIUS und FRANZEN zeigen, daß in dem Destillate der Hainbuchenblätter folgende Körper vorkommen: Ameisen-, Essig-, Hexylensäure und ein oder mehrere Homologen dieser Hexylensäure; Acet-, n-Butyl-, Valer-,  $\beta$ -Hexylen-Aldehyd und mehrere höhere Homologe dieses Aldehydes; Butenol, Pentenol, Hexenol, ein Alkohol  $C_8H_{14}O$ , ein oder mehrere höhere Alkohole. Sie betonen, daß unter den Aldehyden das Hexylenaldehyd in weitaus überwiegender Menge auftritt, und auch die übrigen Körper scheinen nur in relativ sehr geringen Mengen gewonnen zu sein.

CURTIUS und FRANZEN (1916, S. 3) wiesen dieselben Körper auch in den Blättern der Edelkastanie und Eiche nach und sagen: „Es hat also den Anschein, als ob die neben den Blätteraldehyd aufgefundenen flüchtigen Substanzen ebenfalls allgemein verbreitet in den grünen Pflanzen vorkommen.“

Ich habe zu zeigen versucht, daß der  $\alpha$ ,  $\beta$ -Hexylenaldehyd und seine Verwandten wahrscheinlich aus dem Assimilationssekret stammen. Ob noch andere Körper an der Zusammensetzung des

Sekretes beteiligt sind und welche Körper es eventuell sind. müssen weitere mikro-makrochemische Untersuchungen, wie ich die planmäßig Hand in Hand gehenden mikrochemischen und mikrophysikalischen und makrochemischen Untersuchungen nennen möchte, entscheiden.

---

#### Literaturverzeichnis.

- Über aldehydartige Substanzen in chlorophyllhaltigen Pflanzenteilen; REINKE, *Berichte der deutsch. chemisch. Gesellsch.* 14, 1881, S. 2145.
- REINKE und KRÄTSCHMAR, *Studien über das Protoplasma*; 2. Folge, 4. Heft, S. 59, 1883. *Untersuchungen aus dem Botanischen Laboratorium der Universität Göttingen*, 1879.
- CURTIVS und REINKE, Die flüchtige reduzierende Substanz der grünen Pflanzenteile; *Berichte der deutsch. Botanisch. Gesellsch.*, Bd. 15, 1897, S. 201.
- REINKE und BRAUMÜLLER, *Untersuchungen über den Einfluß des Lichtes auf den Gehalt grüner Blätter an Aldehyd*; *Berichte der deutsch. Botanisch. Gesellsch.*, Bd. 17, 1899, S. 7.
- CURTIVS und FRANZEN, Über die chemischen Bestandteile grüner Pflanzen; *LIEBIGs Annalen der Chemie*, Bd. 390, 1912, S. 89.
- CURTIVS und FRANZEN, Über die chemischen Bestandteile grüner Pflanzen, 2. Mitteilung; *LIEBIGs Annalen*, Bd. 404, 1914, S. 93.
- CURTIVS und FRANZEN, Über einige nicht flüchtige, in Wasser lösliche Bestandteile der Edelkastanienblätter; *Sitzungsber. d. Heidelberger Akad. d. Wissensch.* 1916.
-

# 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): Meyer Arthur

Artikel/Article: [Die chemische Zusammensetzung des Assimilationssekretes. 674-680](#)