

einer in morphologischer Hinsicht höchst eigenthümlichen Theca. Der Sporenschlauch erinnert nicht bloss an das vor allen der Gattung *Arthonia* eigenthümliche Organ, sondern *Myriangium* gehört thatsächlich zu den mit dem gleichen ausgestatteten Lichenen. Am Schlusse die Morphologie dieses Schlauchtypus, wenn auch nur in Gestalt einer vorläufigen Mittheilung, der Wissenschaft zu übergeben, würde mich schon das Bewusstsein bestimmen, damit den glänzendsten Beweis, den die Lichenologie jemals gewinnen konnte, zu liefern für die Thatsache, dass in morphologischer Hinsicht höchst ungleichwerthige Gebilde als Theca und Thecaspore gelten. Allein dieser Mittheilung würde an Verständlichkeit und Eindruck mehr oder weniger abgehen, so lange als noch andere meiner umfangreichen Forschungen auf dem einschlägigen Gebiete der Veröffentlichung harren.

28. Th. Waage: Ueber das Vorkommen und die Rolle des Phloroglucins in der Pflanze.

Eingegangen am 22. October 1890.

Allgemeines und Methodisches.

Das Phloroglucin, 1855 von HLASIWETZ beim Schmelzen des Maclurins entdeckt, ist das symmetrische Trioxybenzol. Es kommt nicht nur frei in vielen Pflanzen vor, sondern bildet auch komplexere Verbindungen, namentlich ätherartige, den Glycosiden entsprechende Körper, die als Phloroglucide (Hesperetin, Naringenin, Phloretin, Quercetin, Rhamnetin) oder wenn sie ausserdem einen Zucker in ihrem Molecüle enthalten, als Phloroglycoside bezeichnet werden (Aurantiin, Glycyphyllin, Hesperidin, Phloridzin, Rhamnin, Rutin); erstere spalten mit Säuren oder Alkalien direct Phloroglucin ab, letztere liefern bei der ersten Spaltung mit Säuren Glycose oder einen ähnlichen Zucker, bei der zweiten mit Alkalien dann Phloroglucin. Die botanischen wie chemischen Kenntnisse über diese Körper sind zur Zeit noch recht unzulänglich; wahrscheinlich ist, dass denselben eine weit grössere Verbreitung im Pflanzenreiche zukommt, als man glaubt. Endlich ist

auch das Vorkommen von Derivaten der Phloroglucincarbonsäure nur zu erwarten¹⁾).

Sehen wir von der indirecten Erkennung des Phloroglucins mittelst Salzsäure bei Gegenwart verholzter Membranen hier ab — denn letztere wirken eben als unreines Vanillin — so waren bisher nur zwei Methoden bekannt, welche mikrochemischen Werth besaßen, die von WESELSKY und LINDT. Die weiteren sind nur makrochemisch zu benützen, so die Violettfärbung mit Eisenchlorid, die weisse Fällung mit Bleiessig und die Reduction alkalischer Kupfersulfatlösung. FRÖHDE's Reagens giebt ganz unsichere, grünliche Farbentöne, und auch das von NICKEL²⁾ neuerdings empfohlene Nitroprussidnatrium, welches bei Gegenwart von Kalilauge eine kräftige, rothe Farbenreaction geben soll, ist wenigstens mikrochemisch unbrauchbar.

Die WESELSKY'sche Reaction beruht auf der Bildung eines Azofarbstoffes, des Benzolazophloroglucins, wobei zunächst das lösliche Anilin- oder Toluidinsalz durch Einwirkung von Kaliumnitrit in die entsprechende Diazoverbindung übergeführt wird. Nach NICKEL³⁾ sind auch die Salze des Xylidins und Naphtylamins zu gleichem Zwecke verwendbar, oder man bedient sich direct einer fertigen Diazoverbindung, wie etwa des Diazoamidobenzols. Nimmt man Anilinsalz und Kaliumnitrit, so ist zu bemerken, dass in Folge der leichten Zersetzlichkeit der Diazokörper schon die Reagentien selbst einen gelben Farbstoff liefern, der bei längerem Stehen bräunlich wird. Zur Ausföhrung der Reaction giebt man ein wenig stark verdünnte Anilinnitratlösung auf den Schnitt, fügt einen Tropfen Kaliumnitritlösung hinzu und beobachtet die Farbenänderung. Die allein charakteristische Endreaction tritt bei Vorhandensein von 0,003 Phloroglucin nach 20 Minuten, von 0,0005 erst nach etwa 3 Stunden ein⁴⁾; dieselbe ist makrochemisch ein scharfer, zinnberrother Niederschlag, unter dem Mikroskope indessen meist nur gelbbraunroth. Diese beiden Factoren, die lange Dauer bis zum Auftreten der Endreaction, wodurch einer allgemeinen Verbreitung des Phloroglucins über die benachbarten Zellen Vorschub geleistet wird, und der bei geringen Phloroglucinmengen sehr wenig deutliche Niederschlag lassen diesen Nachweis nur geringwerthig erscheinen, und in der That hat auch VON WEINZIERL, welcher mit Hölfe desselben eine Anzahl Pflanzen auf Phloroglucingehalt prüfte⁵⁾, selbst so beträchtliche Mengen übersehen, die schon mit Salzsäure bei Gegenwart ligninhaltiger Substanz starke Violettfärbung hervorrufen⁶⁾.

1) Weiteres cf. *Physiolog. Theil.*

2) *Farbenreactionen der Kohlenstoffverbindungen.* 1890, p. 87.

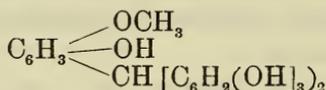
3) *l. c.*, p. 20.

4) LINDT, *Zeitschr. f. wiss. Mikroskopie.* 1885, p. 495.

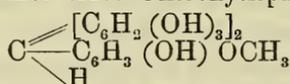
5) *Oest. bot. Zeitschr.* 1876, p. 285.

6) cf. auch LINDT, *l. c.*

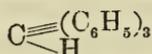
Der von LINDT angegebene Nachweis des Phloroglucins¹⁾ mittelst Vanillin bei Gegenwart von Salzsäure war eine Folge der bekannten Entdeckung SINGER's²⁾, dass nicht das hypothetische Lignin, sondern in erster Linie das in allen verholzten Membranen vorhandene Vanillin es ist, welches die Färbung mit Phloroglucin-Salzsäure hervorruft. Aehnlich reagiren nur Orcin und Resorcin, doch ist bei diesen die Färbung mehr blauviolett und weniger scharf, daher sehr verdünnte Vanillinlösungen nur mehr mit Phloroglucin sich färben, wovon nach LINDT noch 0,000001 g bei Zutritt eines Tropfens Vanillinlösung in Salzsäure 0,005 : 4,0 sofort erkennbar sind. Der sich bildende rothe Farbstoff ist Phloroglucinvanillein



das auch als der Methyläther eines Oktooxytriphenylmethans



betrachtet werden kann und sich also wie viele technische Farben vom Triphenylmethan



ableitet. Welche dritten Körper den zuweilen mehr violetten Ton des Niederschlages sowie die gleiche Färbung verholzter Membranen hervorbringen, ist noch nicht sicher bekannt, vermuthungsweise wurde dafür das Brenzcatechin in Anspruch genommen. Vielleicht kommen auch Pyrogallolderivate dabei in Frage; denn wie vom Phloroglucin, so ist auch ein isomeres Pyrogallolvanillein bekannt, welches schon durch eine Spur Salzsäure hellblauviolett wird.

Es erübrigt hier noch, die Art des Niederschlages zu betrachten.

Das Phloroglucin, welches sich im Allgemeinen im Zellsafte gelöst findet, wird daraus mit Vanillin-Salzsäure feinkörnig gefällt. In Folge Contraction des Plasmas, welches sich, durch die Säure getödtet, alsbald tingirt, da der gebildete Farbstoff durchaus nicht so unlöslich ist, entsteht ein oft ziemlich gleichmässig gefärbt erscheinender Klumpen; in anderen Fällen bleibt der Niederschlag selbst bei längerer Einwirkung von Vanillin-Salzsäure noch feinkörnig. In meristematischen Zellen erscheint hierbei das Plasma sofort gefärbt, von den darin befindlichen Vacuolen aber einige farblos. Vielleicht lässt sich hieraus der Schluss ziehen, dass auch das Phloroglucin, wie dies von KLERCKER³⁾ für Gerbstoffe nachgewiesen wurde, in jugendlichen Zellen häufig in

1) l. c.

2) Sitzungsber. d. Wiener Akad. 1882, Bd. 85, I, p. 345.

3) Gerbstoffvacuolen. Stockholm, 1888, p. 18.

besonderen Bläschen gebildet wird, dass also im Plasma gleichzeitig phloroglucinführende und davon freie Vacuolen entstehen, die dann später zu einem einzigen phloroglucinhaltigen Zellsafte zusammenfliessen. Diese Auffassung wird noch dadurch bekräftigt, dass in vollkommen ausgebildeten Zellen einiger Pflanzen Phloroglucinblasen nachgewiesen wurden, kugelige oder in sehr engen Zellen etwas pfropfige Gebilde, den Gerbstoffvacuolen nicht nur ähnlich, sondern vielmehr identisch, d. h. dieselben führen gleichzeitig Phloroglucin und Gerbstoffe. Man könnte vielleicht einwenden, dass, da die Gerbstoffvacuolen von einer Plasmamembran umgeben sind, diese den Farbstoff speichert, aber man müsste doch wohl erwarten, dass dann hier und da auch ausserhalb der Vacuolen eine Färbung aufträte, was meist nicht der Fall war. Besonders schön wurde die Blasenbildung beobachtet in jungen Würzelchen von *Fagopyrum esculentum* und *Salix fragilis*, wo zahlreiche Zellen 1—3 solcher Vacuolen enthielten, die wesentlich grösser als die Zellkerne waren. Erwähnenswerth ist hier auch, dass nach KRAUS in den Gerbstoffvacuolen Zucker vorkommt, und dass sich dieselben unter dem Einflusse des Lichtes zuweilen roth färben (*Salix*¹⁾ zu Folge der Entstehung eines Farbstoffes, dessen Reactionen mit denen des Anthocyans übereinstimmen. Wir werden später sehen, dass das Phloroglucin, der „aromatische Zucker“, in naher Beziehung hierzu steht. Endlich sei noch hervorgehoben, dass in manchen Fällen im Zellsafte überhaupt keine Fällung, sondern nur eine Rothfärbung desselben zu verzeichnen war.

Frühere Autoren, insbesondere PFEFFER²⁾ und KLERCKER³⁾, auch BÜSGEN⁴⁾ bedienten sich unter Anderem zum Nachweise von Gerbstoffen der von PFEFFER eingeführten Methylenblauspeicherung. Aber schon PFEFFER selbst hatte wiederholt darauf hingewiesen⁵⁾, dass Gerbsäure nicht der einzige die Speicherung des Methylenblaus bedingende Körper sei, sowie dass er, abgesehen von dieser, zur Zeit nicht in der Lage sich befinde, die Stoffe zu präcisiren, welche solche nicht diosmirenden Methylenblauverbindungen im Zellsafte bilden. Eine derselben ist nun das Phloroglucin, wie man sich leicht makrochemisch überzeugen kann, wenn man zu einer verdünnten, wässrigen Phloroglucinlösung einen Tropfen Methylenblaulösung setzt, wobei je nach dem Grade der Verdünnung sofort oder nach kurzer Zeit unter Entfärbung der Flüssigkeit ein tiefblauer, amorpher Niederschlag entsteht, der in kaltem Wasser so gut wie nicht, in Alkohol aber leicht löslich ist; daher erscheint auch die Möglichkeit einer nur physikalischen

1) cf. auch KLERCKER, l. c., p. 27.

2) Untersuchungen des bot. Inst. Tübingen, II, p. 186.

3) l. c., p. 7.

4) Verhalten d. Gerbst. Jena, 1889, p. 8.

5) l. c., p. 190.

Fällung ausgeschlossen. Demnach hat das Methylenblau einen weiteren Wirkungskreis, und es kann als spezifisches Gerbstoffreagens nicht mehr betrachtet werden. Uebrigens ist es möglich, direct aus methylenblautingirtem Materiale eine Umfärbung in Roth mittelst Vanillin-Salzsäure zu erzielen, ebenso wie dies mit schwefelsäurehaltiger Kaliumdichromatlösung und nachfolgendem Auswaschen mit Citronensäurelösung für Gerbstoffe von PFEFFER gezeigt wurde.

Am Schlusse dieser allgemeinen und methodischen Bemerkungen ist es mir eine angenehme Pflicht, der Förderung dankbar zu erwähnen, die den folgenden Untersuchungen von dem Leiter des pflanzenphysiologischen Institutes der Königlichen Landwirthschaftlichen Hochschule, Herrn Professor Dr. B. FRANK, andauernd zu Theil wurde. —

Anatomisches.

Um die allgemeine Vertheilung des Phloroglucins kennen zu lernen, erschien es zweckmässig, zuvörderst die speciellere in's Auge zu fassen. Im Laufe der Untersuchungen wurden besonders Axenorgane und Laubblätter berücksichtigt, andere Pflanzentheile nur für die Erledigung einzelner Fragen. Da nun aber Wurzeln, Stämme und Zweige, beziehentlich Stengel sowie Stiele sich in Bezug auf Phloroglucingehalt ziemlich übereinstimmend verhielten, so konnte von der Sonderbetrachtung der einzelnen Gewebe dieser Organe Abstand genommen werden. Aus leicht ersichtlichen Zweckmässigkeitsgründen wurden als Prototyp aller dieser Axentheile, jüngere, meist zweijährige Zweige von den ausdauernden Gewächsen, von den ein- und zweijährigen aber stärkere Stengel zur Untersuchung verwendet. Das Material entstammte, von Ende Juni bis Ende September, stets Vormittags nach mehrstündiger Belichtung gesammelt, zumeist berliner Gärten; wo nöthig, wurde es verschiedenen Standorten entnommen.

I. Axenorgane.

Epidermis. Wo im Rindenparenchym überhaupt ein Phloroglucingehalt nachzuweisen war, trat die Reaction auch in der Epidermis ein. Dies zeigte sich besonders deutlich da, wo an und für sich jener Körper nur spärlich vorhanden war (*Coffea arabica*, *Deutzia gracilis*, *Oenothera biennis*, *Sambucus nigra*, *Syringa vulgaris*, *Veronica speciosa*), oder er kommt sogar allein in der Epidermis vor (*Celastrus japonicus*, *Galega officinalis*, *Taraxacum officinale*). Dass Phloroglucin in irgend einem Gewebe nachzuweisen war, ohne gleichzeitig in der Epidermis auch nicht spurenweise aufgefunden zu werden, wurde bisher nicht beobachtet, doch enthielten bei *Sedum spectabile* nur sehr vereinzelt Epidermiszellen Spuren davon, während im Phloëm stärkere Reaction auftrat. An den Kanten mancher Stengel, in dem zu mechanischen

Zwecken dort vorhandenen Collenchym, war eine nicht unbedeutliche Anhäufung von Phloroglucin zu bemerken (*Geum urbanum*). Irgend welche bestimmten Beziehungen des Phloroglucingehaltes der Epidermiszellen zu dem des anschliessenden Gewebes liessen sich nicht aufstellen, doch pflegten bei phloroglucinreicher Epidermis auch die nächstfolgenden ein oder zwei Zellreihen sich durch starke Reaction auszuzeichnen. Worauf es beruht, dass oftmals nur einzelne Epidermiszellen sehr kräftig reagiren, während dazwischen gelegene sich vollkommen negativ verhalten, war vorläufig nicht zu ermitteln, doch schienen concentrirtere Mineralsalzlösungen darauf nicht ohne Einfluss zu sein. Krystallzellen enthalten nämlich höchst selten, solche mit oxalsaurem Kalke wohl nie Phloroglucin; selbst in phloroglucinreichen Geweben bleiben sie nach Behandlung mit Vanillin-Salzsäure ungefärbt. Die Ursache dieser Erscheinung dürfte doch wohl nicht in den Krystallen selbst, als vielmehr in der umgebenden gesättigten Salzlösung zu suchen sein.

Kork. Im abgestorbenen, vollkommen impermeablen Korke scheint Phloroglucin als Inhalt stets zu fehlen, dagegen zeigen häufig die Membranen desselben bei der Vanillin-Reaction ansehnliche Rothfärbung. Das ursprünglich im Korkcambium vorhanden gewesene, im Zellsafte gelöste Phloroglucin trocknet mit diesem beim Absterben der Zellen in die Membranen ein, um hier, wie wir sehen werden, noch theilweise Verwendung zu finden.

Phellogen. Ganz anders verhält sich, wie schon erwähnt, der lebende Theil der Korkzone, indem derselbe überall, wo wenigstens der äusserste Theil der Rinde phloroglucinhaltig war, diesen Körper als gelösten Inhalt führt. Dies erscheint auch ganz erklärlich; denn sei es, dass die Korkinitialschicht aus der Epidermis oder wie meist aus der darunter liegenden Zelllage hervorgegangen ist, immer wird man erwarten dürfen, dass ihr Inhalt ebenso wie der ihrer Tochterzellen dem der Ausgangszellen entspricht, wobei allerdings eine Verdünnung desselben erfolgen müsste, wenn keine Regeneration statt hätte. Hiernach lässt sich von vornherein annehmen, dass in allen Fällen, wo sämtliche Zellen der Epidermis, beziehentlich der darunter folgenden Schicht Phloroglucin enthalten, dies auch im Korkcambium und dem noch nicht abgestorbenen Korke zu finden sein wird; kommen dazwischen phloroglucinfreie Zellen vor, so sind auch im lebenden Korke solche zu finden. Meist ist auch der Gehalt des Phellogens an Phloroglucin kaum geringer als derjenige der Ausgangszellen.

Phelloderm. Das von den Korkinitialen nach innen abgeschiedene Phelloderm entspricht aus gleichen Gründen betreffs seines Phloroglucingehaltes den Ausgangszellen und mit aus obigem hervorgehenden Einschränkungen auch dem centrifugal gebildeten Korke.

Rindenparenchym. Nicht so gleichmässig liegen die Verhältnisse in dem primären Rindenparenchym. Hier sind die äusseren Zelllagen,

mindestens die äusserste, nicht nur an sich phloroglucinreicher (*Myrica germanica*, *Salix purpurea*, *Tilia platyphyllos*), sondern es enthält auch Zelle für Zelle diesen Körper (*Aesculus spec.*, *Castanea vesca*, *Corylus Avellana*, *Crataegus Oxyacantha*, *Pirus Aucuparia*), während in dem inneren Theile die Reaction eine schwächere zu sein pflegt und überdies in der Mehrzahl der Zellen gar nicht auftritt (*Corylus Avellana*, *Pirus Aucuparia*, *Salix fragilis*). Es kam auch vor, dass, während der äussere Theil der primären Rinde (Collenchym) phloroglucinreich war, der innere sich auffallend arm daran erwies (*Prunus domestica*, *Tilia platyphyllos*, *T. tomentosa*). Hiermit steht im Zusammenhange, dass in letzteren Fällen reichlich Krystallzellen vorhanden waren. Die speciellere Anordnung der phloroglucinführenden Zellen im inneren Theile der primären Rinde ist eine meist ganz unregelmässige (*Castanea vesca*, *Pirus Aucuparia*, *Salix fragilis*); zuweilen bringt die Vanillinreaction ein netzig roth gefeldertes Bild hervor, indem eine Gruppe phloroglucinfreier Zellen von einem eckigen Kranze phloroglucinhaltiger umgeben ist (*Quercus palustris*). Eine Ausnahme von dem nach innen zu abnehmenden Gehalte macht sehr häufig die innerste, den Bastgruppen anliegende Zellreihe, welche oft in allen Zellen und zwar stark auf Phloroglucin reagirt (*Crataegus Oxyacantha*, *Pirus Aucuparia*, *Rosa canina*, *Tilia tomentosa*). Zuweilen war aber eine Abnahme des Phloroglucingehaltes nach dem inneren Rindenparenchym überhaupt nicht zu erkennen (*Elaeagnus angustifolia*, *Platanus occidentalis*, *Populus alba*); immerhin erwiesen sich selbst dann zahlreiche Zellen phloroglucinleer, und eine primäre Rinde, deren sämtliche Zellen gleichmässig Phloroglucinreaction zeigten, kam nicht zur Beobachtung.

Bastfasern. Während die dünnwandigen parenchymatischen Elemente in der Nähe der Bastgruppen relativ phloroglucinreich zu sein pflegen, sind die Bastfasern selbst in den meisten Fällen frei davon, oder es findet sich in einigen wenigen derselben spärlicher Phloroglucingehalt (*Castanea vesca*, *Corylus Avellana*, *Cydonia vulgaris*, *Prunus Padus*, *Quercus palustris*, *Tilia tomentosa*), und nur selten konnte man die Bastgruppen durchweg als phloroglucinhaltig bezeichnen (*Platanus occidentalis*, *Prunus avium*). Wo dieser Körper in einzelnen Bastfasern vorkommt, erkennt man häufig, dass die Wandverdickung der betreffenden Zellen noch keine abgeschlossene ist, und ein entwicklungsgeschichtlicher Vergleich zeigt in der That, dass dort, wo später phloroglucinfreie Bastgruppen auftreten, ursprünglich phloroglucinhaltige Zellen vorhanden waren. Dass aber das allmähliche Schwinden dieses Körpers bei der Ausbildung der Bastfasern kein unumgänglich nöthiges ist, zeigen die erwähnten Ausnahmen. Bastbelege einiger älteren Zweige und Stämme waren vollkommen phloroglucinfrei (*Betula alba*, *Quercus sessiliflora*).

Steinparenchym (Sklerenchym). Im Gegensatze zu den prosenchymatischen Bastfasern ist das Steinparenchym der Regel nach phloroglucinhaltig, obgleich auch hier der Gehalt gegen die anliegenden dünnwandigen Parenchymzellen ein geringerer ist (*Betula alba*, *Quercus pedunculata*).

Siebröhren und **Cambiform** entsprechen insofern den Bastfasern, als ein Phloroglucingehalt dieser Elemente nur selten vorkommt; so beispielsweise in den Siebröhren von *Phaseolus multiflorus*. — Im Gegensatze hierzu und in Uebereinstimmung mit den bisher besprochenen parenchymatischen Elementen ist aber das den Siebtheil durchsetzende secundäre

Phloëparenchym in den meisten der diesen Körper führenden Pflanzen phloroglucinhaltig (*Camellia japonica*, *Corylus Avellana*, *Crataegus Oxyacantha*, *Myricaria germanica*, *Pirus Aucuparia*, *Quercus palustris*, *Salix purpurea*), wenn auch mit Ausnahme der Rindenstrahlen schwächer als das primäre (*Amygdalus communis*, *A. Persica*, *Castanea vesca*, *Cydonia vulgaris*, *Juglans regia*, *Platanus occidentalis*, *Prunus armeniaca*, *Rhus typhina*, *Rosa canina*, *Tilia platyphyllos*, *T. tomentosa*); doch kommt es auch vor, dass beide schätzungsweise übereinstimmen (*Rhamnus Frangula*, *Quercus palustris*). Relativ phloroglucinreich sind aber bei den Angiospermen stets die Rindenstrahlen (Aceraceen, Amentaceen, Hippocastanaceen, Rosaceen, Tiliaceen), nicht jedoch bei den Coniferen, wo sogar phloroglucinfreie Rindenstrahlen vorkamen, wiewohl bei sämtlichen untersuchten Coniferen die Vanillinreaction ziemlich stark auftrat, zumal in den zwischen den Bastfasern angeordneten concentrischen Phloëmbinden. Als besonderer Fall sind auch noch aussergewöhnlich breite Rindenstrahlen (*Tilia*) hervorzuheben, in denen gewisse Zellreihen auffallend stark reagiren. Solche Reihen bilden einmal Tangentialbänder, zum anderen begrenzt je eine Radialreihe den Rindenstrahl beiderseits. — Ist ursprünglich die primäre Rinde der Hauptsitz der Phloroglucinablagerung und dem secundären Phloëm gegenüber durch stärkere Reaction ausgezeichnet, so fällt dies naturgemäss fort, sobald erstere abgeworfen wurde; später kann der Phloroglucingehalt der secundären Rinde selbst den der ehemals vorhanden gewesen, primären übertreffen. — Auch im

Cambium findet sich unser Körper, indessen nicht in allen Elementen, denn wir haben schon hier zwischen cambialen parenchymatischen und prosenchymatischen Zellen zu unterscheiden, und nur in ersteren können wir auf Grund bereits erörterter Thatsachen allgemein einen Phloroglucingehalt vermuthen. Dies wird durch die Beobachtung bestätigt; aber nur in dem cambialen Theile der Rinden- und Markstrahlen pflegt die Reaction eine deutlichere zu sein, zumal bei den Pflanzen, wo auch die Markstrahlen beträchtlicheren Phloroglucingehalt zeigen (*Castanea vesca*, *Pirus Aucuparia*, *Prunus*

avium, *Quercus palustris*). Geben noch andere Elemente Rothfärbung mit Vanillin-Salzsäure, so dürften dieselben als Zellen des Phloëmparenchyms oder des Holzparenchyms anzusprechen sein mit den Ausnahmen, welche für das secundäre Phloëm und den Holzring gelten. Ausser in den cambialen Markstrahlen ist aber der Phloroglucingehalt des Cambiums überhaupt nur sehr gering.

Markstrahlen. Dass sich Mark- und Rindenstrahlen gleichwerthig verhalten, dürfte man von vornherein anzunehmen geneigt sein. Dem ist nun in der That so, jedoch mit der Einschränkung, dass in den Markstrahlen der Phloroglucingehalt fast stets ein geringerer ist (*Crataegus Oxyacantha*, *Quercus palustris*, *Salix fragilis*, *S. purpurea*, *Viburnum Tinus*). Bei den Coniferen ist derselbe in beiden gleich gering und höchstens gegen das Mark hin ein wenig stärker. Das übrige Holzparenchym wies nur zuweilen Phloroglucingehalt auf und nur bei wenigen Pflanzen in beträchtlicherer Menge (*Aesculus spec.*, *Alnus glutinosa*, *Prunus avium*, *Tilia spec.*).

Gefässe und Holzfasern erwiesen sich für gewöhnlich phloroglucinfrei und nur selten war dieser Körper in vereinzelt Gefässen, kaum häufiger in Holzfasern vorhanden. Dagegen ergaben die Tracheiden der Coniferen, zumal die weitlumigen des sogenannten Frühjahrsholzes, gar nicht selten ziemlich kräftige Reaction (*Chamaecyparis Nutkaensis*, *Larix sibirica*).

Markgrenze. Mit den Markstrahlen pflegt auch die Markgrenze noch zu den am meisten phloroglucinhaltigen Theilen des, gegen die Rinde betrachtet, daran so armen Holzkörpers zu gehören. Häufig enthält Zelle für Zelle, wenn auch nicht viel, Phloroglucin, so dass hier durch Behandlung mit Vanillin-Salzsäure ein rother Ring entsteht (*Salix fragilis*, *S. purpurea*, *Pirus Aucuparia*, *Tilia tomentosa*). Gewöhnlich aber finden sich neben phloroglucinhaltigen solche Zellen, die sicher frei davon sind (*Camellia japonica*, *Castanea vesca*, *Myricaria germanica*, *Prunus avium*, *Quercus palustris*, *Viburnum Tinus*), oder es tritt ein solcher Gehalt nur in ganz vereinzelt Zellen auf (*Elaeagnus angustifolia*). Aber auch innerhalb dieser Typen finden sich noch mancherlei Abweichungen; so trat beispielsweise einmal bei *Salix fragilis* die Vanillinreaction im Holzkörper auch in den Markstrahlen sehr spärlich auf, während die Zellen der Markgrenze ziemlich stark reagirten, und bei *Populus alba* war letztere phloroglucinfrei, trotzdem die Markstrahlen Röthung mit Vanillin-Salzsäure ergaben; allerdings reagirte hier auch das Mark nicht. — Noch specifisch verschiedener, nicht nur bei den einzelnen Familien und Gattungen, sondern auch den Arten derselben Gattung, verhielt sich das

Mark. In fast sämmtlichen Markzellen war Phloroglucin bei vielen Coniferen vorhanden (*Chamaecyparis Nutkaensis*, *Taxus baccata*, *Thuja occidentalis*); häufig indessen waren nicht alle, wohl aber der grösste

Theil phloroglucinhaltig (*Castanea vesca*, *Platanus occidentalis*, *Prunus avium*, *Larix sibirica*). Fand sich bei der Vertheilung desselben eine gewisse Regelmässigkeit, so erschien, wie bei der Rinde, der Querschnitt nach Behandlung mit Vanillin-Salzsäure gefeldert (*Quercus palustris*). Noch deutlicher trat dies da zu Tage, wo überhaupt zwischen inhaltführenden und inhaltfreien Markzellen zu unterscheiden war. Erstere zeichneten sich durch stärkere Wandverdickung, grössere Porosität und geringeren Rauminhalt aus und konnten als Speicherzellen für Phloroglucin, Gerbstoffe, Stärke etc. angesehen werden, sofern sie nicht Krystalle führten (*Camellia japonica*, *Rosa spec.*). Die zwischen hinein gelagerten, viel grösseren, dünnwandigen Zellen entbehrten mit den anderen Inhalten auch des Phloroglucins. Während aber hier immer noch etwa die Hälfte der Markzellen diesen Körper führte, waren es in anderen Fällen nur mehr vereinzelt (*Elaeagnus angustifolia*, *Prunus Padus*, *Salix fragilis*, *S. purpurea*, *Pirus Aucuparia*, *Tilia platyphyllos*). Endlich fand sich auch eine ganze Reihe von Pflanzen, deren Mark Phloroglucin nicht enthielt (*Acer platanoides*, *Cornus mas*, *Populus alba*, *Prunus domestica*, *Rhamnus Frangula*), selbst da nicht, wo die betreffende Pflanze im Uebrigen ziemlich reich daran war.

Haare und Drüsenhaare entsprachen in Bezug auf Phloroglucin-gehalt den Epidermiszellen, aus welchen sie durch Ausstülpung hervorgegangen waren, doch erschien die Reaction durchweg schwächer (*Corylus Avellana*, *Platanus occidentalis*, *Rosa spec.*). Auffallend war, dass bei *Vicia Faba* (Wassercultur) nur die Trichome und zwar ziemlich stark mit Vanillin-Salzsäure sich färbten, nicht aber die übrigen Epidermiszellen.

Wie schon erwähnt, verhielten sich die Wurzeln den Zweigen und Stämmen ganz ähnlich, vielleicht mit dem Unterschiede, dass nicht selten die primäre Rinde an vorhandener Phloroglucinmenge gegen das innerhalb der Endodermis gelegene secundäre Phloëm mehr oder weniger zurückzustehen schien, das letztere also früher als Stapelplatz für diesen Körper auftrat, was in den Zweigen erst mit dem Abwerfen der primären Rinde in erhöhtem Maasse der Fall war. Sehr häufig reagirten die Wurzeln im Durchschnitte aber stärker als die oberirdischen Axenorgane. Speciell haben wir für die Wurzeln nachzutragen:

Wurzelhaare. Dieselben entsprachen wie die Trichome der oberirdischen Organe den Epidermiszellen, aus welchen sie sich ausgestülpt hatten und waren beispielsweise phloroglucinhaltig bei *Fagopyrum esculentum*, *Aesculus Hippocastanum*, *Salix fragilis*, doch ist der Gehalt nicht bedeutend.

Endodermis. Bei den meisten Phloroglucin in einiger Menge enthaltenden Pflanzen war dies zwar auch in der Endodermis vorhanden (*Aesculus Hippocastanum*, *Pirus communis*, *Crataegus Oxyacantha*), aber

keineswegs in solchen Mengen, wie etwa in den Parenchymscheiden der kleineren Blattbündel.

Pericambium. Das der Endodermis sich anlegende Pericambium pflegte einen relativ beträchtlichen Phloroglucingehalt aufzuweisen, was besonders da zum Ausdruck kam, wo die Anlage von Nebenwurzeln vor sich ging, wo also eine hervorragend gesteigerte Bildungsthätigkeit statt hatte (*Aesculus*, *Quercus*, *Salix*, *Acer* spec.).

Wurzelhaube. Auch die Zellen der Wurzelhaube enthielten häufig Phloroglucin, sei es in einem Theile derselben oder in allen (*Fagopyrum esculentum*, *Aesculus* und *Salix* spec.). Mit eintretender Verschleimung hörte die Reactionsfärbung auf.

Luftwurzeln. Die Frage, ob Luftwurzeln sich in Bezug auf Phloroglucingehalt abweichend von den echten Wurzeln verhielten, konnte vorläufig nicht endgiltig entschieden werden, da an sich phloroglucinhaltige Pflanzen mit Luftwurzeln nicht zur Verfügung standen. Bei *Chlorophytum Sternbergianum*, *Dendrobium chrysanthum* und *Philodendron pertusum* fehlte Phloroglucin nicht nur in den Luftwurzeln, sondern überhaupt.

Rhizome und Zwiebeln verhielten sich als unterirdische Stammorgane diesen ähnlich, ebenso Ausläufer. Zu bemerken war jedoch, dass Rhizome meist stärker reagierten als Wurzeln und Stengel (*Fragaria elatior*, *Geum urbanum*, *Tormentilla erecta*), während sonst meist die Wurzeln als der phloroglucinreichste Theil einer Pflanze anzusehen waren.

Blattstiele und als deren Fortsetzung die starken Mittelnerven der Blätter, ebenso die Blütenstiele schlossen sich in Bezug auf etwaigen Phloroglucingehalt ganz den Zweigen an, von denen sie ausgingen, nur war die Reaction meist schwächer (*Aesculus*, *Quercus*, *Salix* spec.).

II. Blattorgane.

Laubblätter. Dem Mittelnerv entsprechend verhielten sich mit abnehmender Reactionsintensität auch die feineren und feinsten Blattnerven, nur die Parenchymscheiden der kleinen Bündel waren nicht selten auffallend phloroglucinreich (*Camellia japonica*, *Castanea vesca*, *Hypericum perforatum*, *Pirus Aucuparia*, *Salix fragilis*, *Tilia tomentosa*). Eine oft beträchtliche Anhäufung dieses Körpers fand sich an den Blatträndern, wo ein lebhafter Säfteandrang stattfindet und die feinsten Nervenendigungen liegen; insbesondere war es das zu mechanischen Zwecken dort vorhandene Collenchym, welches starke Reaction zeigte (*Betula alba*, *Fragaria vesca*, *Geum urbanum*, *Gingko biloba*, *Rosa canina*). Eine gleiche Anhäufung war des Weiteren in der Nähe der Bündel zu bemerken; so im grünen Gewebe (*Betula alba*, *Castanea vesca*, *Rosa canina*), wo zuweilen, wenigstens zeitweise, Phloroglucin fast

ausschliesslich nachzuweisen war, dann auch in der Epidermis, so dass man auf Flächenschnitten nach Einwirkung von Vanillin-Salzsäure den Nervenverlauf schon nach der Rothfärbung beurtheilen konnte (*Hypericum perforatum*, *Juglans regia*, *Phaseolus vulgaris*, *Tilia platyphyllos*). Hierzu trug noch bei, dass das die Blattbündel mit der Epidermis der Oberseite verbindende collenchymatische Gewebe gleichfalls verhältnissmässig phloroglucinreich war. Wo die Palissaden, mochten sie ein- oder mehrreihig sein, sich nicht durch ein derartiges Gewebe unterbrochen erwiesen, hoben sich oftmals diejenigen Zellen derselben durch stärkere Reaction ab, welche die Verbindung der Bündel mit der Epidermis herstellten (*Castanea vesca*, *Salix* spec.).

War in den Laubblättern ein Phloroglucingehalt nachzuweisen, so konnte die Epidermis a) allein (beiderseits in den Keimblättern von *Fagopyrum esculentum*, in Laubblättern bisher noch nicht beobachtet), b) auch das grüne Gewebe diesen Körper führen (*Aesculus* spec., *Castanea vesca*, *Platanus occidentalis*) oder aber c) frei davon sein, während das Mesophyll reagirte (*Coffea arabica*, *Oenothera biennis*, *Pirus Aucuparia*, *Rhamnus Frangula*, *Salix purpurea*). Dass die Epidermis der Oberseite, nicht aber die der Unterseite Phloroglucin enthielt, wurde nur bei *Prunus avium* und selbst hier nicht constant beobachtet. Häufig genug minderten aber graduelle Verschiedenheiten die Schärfe dieser Typen und bildeten allmähliche Uebergänge. Betreffs der Reactionsstärke zeigte sich, dass dieselbe sehr gross war und zugleich in allen oder doch fast allen Zellen auftrat bei *Aesculus Hippocastanum*, *Camellia japonica*, *Corylus Avellana*, *Hypericum perforatum*, *Platanus occidentalis*, *Viburnum Tinus*, nur äusserst spärlich in einigen wenigen Epidermiszellen sich zeigte bei *Ampelopsis quinquefolia*, *Betula alba*, *Prunus armeniaca*, *Pr. avium*, *Robinia Pseud-Acacia*, *Rhus Toxicodendron*, *Salix Caprea*; die Mehrzahl lag zwischen diesen Extremen. Die Schliesszellen enthielten in phloroglucinhaltiger Epidermis durchweg diesen Körper. Die Trichome richteten sich auch hier ganz nach den Zellen, aus welchen sie hervorgegangen waren, enthielten also Phloroglucin bei *Corylus Avellana*, *Geum urbanum*, *Platanus occidentalis*, *Prunus Padus*, *Rhus typhina*, *Rosa canina*, *Tilia tomentosa*; bei *Vicia Faba* wurde ein beträchtlicher Phloroglucingehalt in den Trichomen nachgewiesen, während die übrige Epidermis frei davon war und auch sonst in der ganzen Pflanze nur noch Spuren vorkamen. Endlich wäre hier noch bemerkenswerth, dass die Epidermis der Blattoberseite nicht selten stärker reagirte, als die der Unterseite; das Umgekehrte wurde nur bisweilen bei *Prunus Padus* beobachtet.

Wo die Axenorgane phloroglucinreich waren, galt meist ein gleiches für das Mesophyll der Blätter (*Aesculus* spec., *Camellia japonica*, *Corylus Avellana*, *Platanus occidentalis*); erwiesen sich jene arm daran, so pflegte es auch dieses zu sein (*Oenothera biennis*, *Phaseolus vulgaris*,

Vicia Faba). Indessen kamen Ausnahmen vor. So waren die Blätter relativ phloroglucinärmer bei *Betula alba*, *Pirus Aucuparia*, *Prunus avium*, reicher bei *Coffea arabica*; überhaupt keine Reaction im grünen Gewebe und der Epidermis — wohl aber in den Nerven — trat auf bei *Elaeagnus angustifolia* und *Galega officinalis*, ob dauernd, ist noch zu untersuchen.

Betreffs der specielleren Vertheilung des Phloroglucins im Palissaden- und Schwammparenchym liessen sich irgend welche allgemeineren Gesichtspunkte nicht aufstellen, ersteres war häufig reicher daran und zeigte Zelle für Zelle Rothfärbung mit Vanillin-Salzsäure (*Coffea arabica*, *Corylus Avellana*, *Juglans regia*, *Tilia platyphyllos*, *T. tomentosa*), während meist nur ein Theil der Schwammparenchymzellen reagirte; aber auch dies war durchweg stark phloroglucinhaltig bei *Camellia japonica*, *Cydonia vulgaris*, *Platanus occidentalis*, *Spiraea latifolia*, *Sp. trilobata*, *Viburnum Tinus*. Bei *Evonymus radicans* enthielt es recht ansehnliche Mengen dieses Körpers, während von den Palissaden nur sehr vereinzelt die Reaction gaben. Es trat auch wohl die Färbung jederseits in der äussersten Zellreihe des grünen Gewebes kräftiger auf, eine Eigenschaft, die bei den centriscen Blättern nichts Auffallendes bot, bei den bifacial gebauten aber bemerkenswerth schien (*Salices*; *Robinia Pseud-Acacia*, *Crataegus Oxyacantha*). In den Krystallzellen der Blätter fehlte Phloroglucin wie in denen der Axenorgane.

Es erübrigt noch die Aufzählung der Fälle, wo Phloroglucin in den Blättern nicht nachzuweisen war. Hierher gehören zunächst die Gewächse, welche dieses Körpers überhaupt vollkommen entbehren (*Aristolochia Sipho*, *Camelina sativa*, *Carum Carvi*, *Chlorophytum Sternbergianum*, *Clematis montana*, *Cl. panniculata*, *Cl. recta*, *Cl. songarica*, *Cochlearia Armoracia*, *Cytisus Laburnum*, *Delphinium elatior*, *Dendrobium chrysanthum*, *Erigeron canadensis*, *Foeniculum vulgare*, *Fraxinus excelsior*, *Ilex Aquifolium*, *Ligustrum vulgare*, *Linum usitatissimum*, *Melandryum album*, *Papaver somniferum*, *Peperomia pereskii-folia*, *Philodendron pertusum*, *Pisum sativum*, *Solanum Dulcamara*, *S. Lycopersicum*, *S. capsicastrum*, *S. nigrum*, *S. Schlechtendalianum*, *S. tuberosum*, *Tradescantia virginica*, *Zea Mays*). Aber es kamen auch Pflanzen zur Beobachtung, bei denen in den Axenorganen Phloroglucin, wenn auch nur in geringen Mengen, aufgefunden wurde, deren Blätter gleichwohl nicht eine Andeutung der Reaction aufwiesen (*Celastrus japonicus*, *Deutzia gracilis*, *Sambucus nigra*, *Syringa vulgaris*, *Taraxacum officinale*); dagegen führten alle Pflanzen, deren Axenorgane mit Vanillin-Salzsäure kräftig reagirten, auch in den Blättern Phloroglucin.

Niederblätter und **Hochblätter** waren häufig phloroglucinhaltig; sie dürften sich darin nach den Organtheilen richten, von denen sie gebildet wurden, sofern sie nicht als Ablagerungsstätten auftreten, wie die meist relativ phloroglucinreichen Knospenschuppen für den Vege-

tationspunkt, Verhältnisse, die uns anlässlich physiologischer Erörterungen näher beschäftigen werden. Hochblätter waren phloroglucin-haltig bei *Platanus*, *Salix* und *Tilia*-Arten.

Kelch-, Blüten-, Staub- und Fruchtblätter zeigten gleichfalls nicht selten ansehnlichen Phloroglucingehalt. So reagierten mit Vanillin-Salzsäure die Kelchblätter von *Erica Tetralix* ziemlich, die Blumenkrone derselben Pflanze sehr stark; Blütenblätter von *Fagopyrum esculentum*, *Impatiens Balsamine* und *Polygonum polystachyum* mittelstark. Die Staubfäden waren meist ärmer daran als ihre Staubbeutel, die sich vielfach ausnehmend kräftig rötheten (*Impatiens Balsamine*, *Polygonum spec.*). Bei *Rosa spec. cult.* (*Mrs. Bosanquet*) reagierte nur das Connectiv. Der Blütenstaub war bei den genannten Pflanzen phloroglucinfrei. Fruchtknoten zeigten oft mittleren Gehalt (*Phaseolus multiflorus*, *Polygonum polystachyum*, *Rosa spec.*), bei *Erica Tetralix* reagierten auch die Ovula stark. Griffel schienen nur mässig phloroglucin-haltig zu sein (*Erica Tetralix*, *Fagopyrum esculentum*, *Impatiens Balsamine*), etwas reicher waren in allen untersuchten Fällen die Narben. Was endlich die ausgereifte Frucht anbetrifft, so konnte man die Vertheilung des Phloroglucins meist als derart erkennen, dass Embryo und Endosperm wenig oder nichts, die Samenschale viel von diesem Körper enthielt, während die Fruchtschale in der Mitte stand und nur an der Anheftungsstelle der Samen stärkeren Gehalt daran zeigte (*Aesculus spec.*, *Phaseolus multiflorus*, *Vicia Faba*).

Von besonderen anatomischen Elementen wurden noch berücksichtigt zunächst die Schleimzellen. Dieselben erwiesen sich in allen untersuchten Fällen phloroglucinfrei, gleichgiltig, welcher Art und Herkunft der betreffende Schleim war. Das Gleiche ergab sich für die Zellen mit ätherischem Oele und die Excreträume, mochten sie schizo- oder lysigener Natur sein; auch die secernirenden Zellen enthielten meist kein Phloroglucin, wohl aber die diese einschliessenden ein- oder mehrreihigen Parénchymzellringe. Gummi gab zuweilen schwache Färbung mit Vanillin - Salzsäure (Pruneen), was auf eine geringe mechanische Beimengung von Phloroglucin zurückzuführen sein dürfte. Die Milchsaftschläuche verhielten sich ganz verschieden. Ihr Saft war phloroglucinfrei bei *Euphorbia Cyparissias* und *Taraxacum officinale*; er enthielt höchstens Spuren davon bei *Acer platanoides*, mehr bei *Sambucus nigra* und war reich daran bei *Scorzonera hispanica*. Bemerket sei noch, dass sämmtliche hier aufgeführten Beispiele sich auf Pflanzen beziehen, bei denen Phloroglucin in anderen Elementen nachgewiesen war; dass etwa Schleim- oder Oelzellen, Milchröhren und Excretgänge allein auf Phloroglucin reagirt hätten, wurde nicht beobachtet. Gallen schienen sich hierin ganz nach ihrer Mutterpflanze zu richten; Phloroglucingehalt wurde nachgewiesen z. B. in denen von *Cynips divisa* an Eichenblättern und von *Rhodites rosae* an Rosenblättern.

Sodann ist noch hervorzuheben, dass fast stets aus phloroglucinhaltigen Mutterzellen ebensolche Tochterzellen hervorgehen. Aus diesem Grunde wird man von vornherein annehmen können, dass bei der ursprünglichen Gewebedifferenzierung der Axenorgane die phloroglucinhaltigen Zellen sich stets reihenweise an einander schlossen, und in der That fällt eine solche Anordnung, zumal in Längsschnitten, als ausserordentlich regelmässig auf. —

Gehen wir nun zur allgemeineren Verbreitung des Phloroglucins über. Im Laufe der Untersuchungen hatte sich herausgestellt, dass die vorhandenen Arten einer und derselben Gattung in Bezug auf jenen Körper keine allzu grossen Abweichungen zeigten, und man konnte an den Grundsätzen festhalten, dass, wo eine Art phloroglucinreich war, auch die anderen diesen Stoff wenigstens in einiger Menge enthielten, dass aber, wo eine völlig phloroglucinfreie Pflanze vorkam, keine andere derselben Gattung reich daran gefunden wurde, während bei durchschnittlich mittlerem Gehalte sowohl phloroglucinreiche wie -arme vorhanden sein konnten. So waren:

1. Phloroglucinreich:

Platanus occidentalis, orientalis.

Aesculus Hippocastanum, discolor, indica, lutea, parviflora, rubra.

Amygdalus communis, nana, Persica, persicioides.

Prunus Armeniaca, avium, Cerasus, Mahaleb, Padus (Prunus domestica mittel).

Tilia intermedia, parvifolia, platyphyllos, pubescens, tomentosa (T. americana mittel).

2. Mittleren Phloroglucingehalt zeigten:

Evonymus alata, latifolia, radicans, verrucosa (E. europaea schwach).

Spiraea callosa, media, prunifolia, syringiflora, thalictroides, trilobata (Sp. latifolia stark, Aruncus und Ulmaria Spuren).

3. Phloroglucinarm waren:

Clematis cordata, integrifolia, lathyrifolia, maritima, ochroleuca, revoluta, Vitalba, Viticella (Cl. Flammula, terniflora mittel, Cl. montana, panniculata, recta, songarica frei).

Euphorbia Gerardiana, nicaeensis, orientalis, palustris, salicifolia, verrucosa frei oder nur Spuren (E. Cyparissias ziemlich stark).

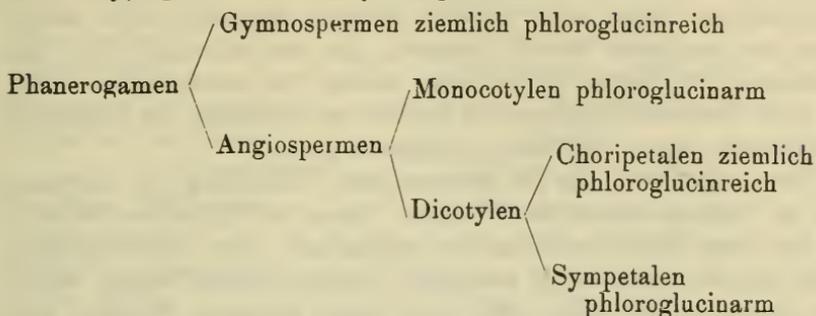
Peucedanum Besserianum, coriaceum, longifolium, officinale frei oder minimale Spuren (P. Cervaria, ruthenicum schwach).

4. Kein Phloroglucin konnte nachgewiesen werden in:

Solanum capsicastrum, Dulcamara, Lycopersicum, nigrum, Schlechtendalianum, tuberosum.

In Bezug auf die systematische Vertheilung des Phloroglucins im höheren Pflanzenreiche liess sich auf Grund der vorliegenden, fast 200 Pflanzen berücksichtigenden Resultate folgende Uebersicht aufstellen:

Gefässkryptogamen ziemlich phloroglucinreich.



Am meisten Phloroglucin dürfte, soweit sich dies mikrochemisch beurtheilen liess, in den Rosaceen, Amentaceen, Platanaceen und Hippocastanaceen enthalten sein; ausserdem waren die Ternstroemiaceen und Tiliaceen reich daran, und die Coniferen gaben letzteren nicht viel nach. Etwas weniger beträchtlich war der Phloroglucingehalt bei den untersuchten Aceraceen, Ampelideen, Anacardiaceen, Celastraceen, Cistaceen, Cornaceen, Hypericaceen, Lythraceen, Myrtaceen, Polygonaceen, Saxifragaceen, Tamaricaceen, Violaceen, noch geringer meist bei Araliaceen, Berberidaceen, Crassulaceen, Elaeagnaceen, Euphorbiaceen, Onagraceen, Papilionaceen, Ranunculaceen, Rhamnaceen, Ulmaceen, Umbelliferen. Phloroglucin wurde nicht gefunden bei den untersuchten Aristolochiaceen, Caryophyllaceen, Cruciferen, Papaveraceen und Rutaceen. Familien, von denen nur je ein Repräsentant berücksichtigt war, wurden in diese Zusammenstellung nicht aufgenommen. Von den untersuchten Sympetalen besaßen nur die Ericaceen einen erheblicheren Phloroglucingehalt.

Was nun die Vertheilung im Gewächsreiche anbetrifft, so enthielten von 185 genauer untersuchten Pflanzen 135 Phloroglucin, und zwar 51 reichlich, 41 mittel, 43 wenig und 50 keines. Dies entspricht 73, beziehentlich 27 pCt. Die berücksichtigten Coniferen (10) führten sämmtlich diesen Körper. Die Zahl der untersuchten Gefässkryptogamen und Monocotylen war zu gering, um eine Procentberechnung einigermaßen entsprechend erscheinen zu lassen. Von 168 Dicotylen waren 48 = 29 pCt. phloroglucinfrei; eine Zahl, die sich wesentlich änderte, wenn Choripetalen und Sympetalen für sich betrachtet wurden, indem sie für erstere auf 26,5 pCt. (39 : 146) fiel, für letztere auf 41 pCt. (9 : 22) stieg. Diese Resultate stellten sich im Gegensatze zu denen VON HÖHNEL's wie folgt:

	VON HÖHNEL pCt.	WAAGE pCt.
Gymnospermen	alle	alle
Monocotylen	$\frac{1}{3}$	ca. $\frac{1}{3}$
Choripetalen	$\frac{2}{3}$	73,5
Sympetalen	$\frac{1}{3}$	57,0
Insgesamt	51,0	73,0

Dass letztere Zahlen sich höher stellten, dürfte einerseits darauf zurückzuführen sein, dass mittelst Vanillin-Salzsäure noch solche Spuren nachgewiesen werden konnten, die mit Salzsäure allein der Beobachtung entgingen; andererseits wurden in zweifelhaften Fällen auch noch Wurzeln, Knospen und Früchte zur Sicherung des Resultates herangezogen, was v. HÖHNEL unterlassen hatte.

Viel auffallender als die systematische Vertheilung war diejenige nach der Vegetationsdauer der Pflanzen. Schon bei allgemeiner Betrachtung der oben angeführten Familien entging uns nicht, dass diejenigen, welche als phloroglucinreich bezeichnet werden konnten, solche waren, deren Arten zumeist baum- oder strauchartig auftraten, während umgekehrt Familien aus meist krautartigen Pflanzen einen relativ geringen Gehalt aufwiesen; von jenen führten 85 pCt., von diesen nur 50 pCt. Phloroglucin.

Um für weitere Untersuchungen einen Anhalt zu geben, sei hier noch eine alphabetische Aufzählung derjenigen Pflanzen angefügt, in denen ein Phloroglucingehalt sicher nachgewiesen werden konnte:

<i>Abies pectinata.</i>	<i>Clematis maritima.</i>
<i>Acer platanoides.</i>	„ <i>ochroleuca.</i>
<i>Adiantum Capillus Veneris.</i>	„ <i>revoluta.</i>
<i>Aesculus discolor.</i>	„ <i>terniflora.</i>
„ <i>Hippocastanum.</i>	„ <i>Vitalba.</i>
„ <i>indica.</i>	„ <i>Viticella.</i>
„ <i>lutea.</i>	<i>Coffea arabica.</i>
„ <i>parviflora.</i>	<i>Cornus alba.</i>
„ <i>rubra.</i>	„ <i>mas.</i>
<i>Ampelopsis quinquefolia.</i>	<i>Corylus Avellana.</i>
<i>Amygdalus communis.</i>	<i>Crataegus monogyna.</i>
„ <i>nana.</i>	„ <i>Oxyacantha.</i>
„ <i>Persica.</i>	<i>Crocus iridiflorus.</i>
„ <i>persicioïdes.</i>	<i>Cydonia japonica.</i>
<i>Armeria vulgaris.</i>	„ <i>vulgaris.</i>
<i>Azalea indica.</i>	<i>Deutzia gracilis.</i>
<i>Betula alba.</i>	<i>Elaeagnus angustifolia.</i>
<i>Calla palustris.</i>	<i>Erica Tetralix.</i>
<i>Camellia japonica.</i>	<i>Erythroxyton Coca.</i>
<i>Castanea vesca.</i>	<i>Evonymus alata.</i>
<i>Celastrus japonicus.</i>	„ <i>europaea.</i>
<i>Chamaecyparis Nutkaensis.</i>	„ <i>latifolia.</i>
<i>Clematis cordata.</i>	„ <i>radicans.</i>
„ <i>Flammula.</i>	„ <i>verrucosa.</i>
„ <i>integrifolia.</i>	<i>Euphorbia Cyparissias.</i>
„ <i>lathyrifolia.</i>	<i>Fragaria elatior.</i>

- | | |
|--------------------------------|----------------------------------|
| <i>Fragaria vesca.</i> | <i>Quercus sessiliflora.</i> |
| <i>Galega officinalis.</i> | <i>Rhamnus Frangula.</i> |
| <i>Geum urbanum.</i> | <i>Rheum undulatum.</i> |
| <i>Gingko biloba.</i> | <i>Rhododendron Wilsoni.</i> |
| <i>Gossypium herbaceum.</i> | <i>Rhus Toxicodendron.</i> |
| <i>Hypericum perforatum.</i> | „ <i>typhina.</i> |
| „ <i>quadrangulum.</i> | <i>Robinia Pseud-Acacia.</i> |
| <i>Impatiens Balsamine.</i> | <i>Rosa canina.</i> |
| <i>Juglans regia.</i> | „ <i>spec. cult. var.</i> |
| <i>Juniperus communis.</i> | „ <i>tomentosa.</i> |
| <i>Larix decidua.</i> | <i>Sabina officinalis.</i> |
| „ <i>sibirica.</i> | <i>Salix Caprea.</i> |
| <i>Myricaria germanica.</i> | „ <i>fragilis.</i> |
| <i>Neottopteris Nidus.</i> | „ <i>purpurea.</i> |
| <i>Oenothera biennis.</i> | <i>Sambucus nigra.</i> |
| <i>Peucedanum Cervaria.</i> | <i>Scorzonera hispanica.</i> |
| „ <i>ruthenicum.</i> | <i>Sedum spectabile.</i> |
| <i>Phaseolus multiflorus.</i> | <i>Spiraea Aruncus.</i> |
| „ <i>vulgaris.</i> | „ <i>callosa.</i> |
| <i>Pinus silvestris.</i> | „ <i>media.</i> |
| „ <i>montana.</i> | „ <i>latifolia.</i> |
| <i>Pirus communis.</i> | „ <i>prunifolia.</i> |
| „ <i>Malus.</i> | „ <i>thalictroides.</i> |
| „ <i>Aucuparia.</i> | „ <i>trilobata.</i> |
| „ <i>Aria.</i> | „ <i>syringiflora.</i> |
| <i>Platanus occidentalis.</i> | <i>Strophantus hispidus.</i> |
| „ <i>orientalis.</i> | <i>Symphoricarpus racemosus.</i> |
| <i>Polygonum Fagopyrum.</i> | <i>Syringa vulgaris.</i> |
| „ <i>polystachyum.</i> | <i>Taraxacum officinale.</i> |
| <i>Polypodium Thelypteris.</i> | <i>Taxus baccata.</i> |
| <i>Populus alba.</i> | <i>Thuja occidentalis.</i> |
| „ <i>nigra.</i> | <i>Tilia americana.</i> |
| „ <i>pyramidalis.</i> | „ <i>intermedia.</i> |
| „ <i>tremula.</i> | „ <i>parvifolia.</i> |
| <i>Primula chinensis.</i> | „ <i>platyphyllos.</i> |
| <i>Prunus armeniaca.</i> | „ <i>pubescens.</i> |
| „ <i>avium.</i> | „ <i>tomentosa.</i> |
| „ <i>Cerasus.</i> | <i>Tormentilla erecta.</i> |
| „ <i>domestica.</i> | <i>Ulmaria pentapetala.</i> |
| „ <i>Mahaleb.</i> | <i>Ulmus effusa.</i> |
| „ <i>Padus.</i> | „ <i>montana.</i> |
| <i>Pteris aquilina.</i> | <i>Veronica speciosa.</i> |
| <i>Quercus palustris.</i> | <i>Viburnum Tinus.</i> |
| „ <i>pedunculata.</i> | <i>Vicia Faba.</i> |

Physiologisches.

Bei Betrachtung der physiologischen Rolle des Phloroglucins im Pflanzenkörper werden uns insbesondere drei Hauptfragen zu beschäftigen haben, zunächst wo dasselbe entsteht, sodann wie seine Bildung verläuft und endlich, ob es dem Stoffwechsel des pflanzlichen Organismus in irgend einer Weise dient, oder ob es sich theilweise, beziehentlich ausschliesslich um ein Nebenproduct handelt, und welche Funktionen eventuell einem solchen noch obliegen könnten.

Es lag zunächst nahe, die Bildungsorte des Phloroglucins denen der Gerbstoffe anzupassen, da sich im Laufe der Untersuchungen fast überall eine auffallende Analogie zwischen diesen Körpern gezeigt hatte. Von KRAUS¹⁾, dem wir die umfassendsten Aufschlüsse über die Gerbstoffe verdanken, war festgestellt worden, dass sich dieselben einmal ohne Einwirkung des Lichtes in gewissen Zellen bilden, aber nur in geringer Menge, die am Orte der Entstehung verbleibt (autochthoner oder secundärer Gerbstoff), sodann aber unter dem Einflusse des Lichtes (primärer Gerbstoff), und zwar in so grossen Massen, dass eine Auswanderung desselben stattfindet. Versuchen wir nun, diese beiden Arten der Bildung auf Phloroglucin zu übertragen.

Macht man Längsschnitte durch den Vegetationspunkt einer Keimwurzel, so sieht man die ersten phloroglucinhaltigen Zellen isolirt liegen, was auffallend ist, da sich im vorigen Abschnitte ergeben hatte, dass die diesen Körper enthaltenden Zellen reihenweise angeordnet zu sein pflegen. Schon das ist ein Anzeichen dafür, dass das Phloroglucin in diesem Falle nicht etwa herbeigeleitet sein kann. Endgiltig bewiesen wird es aber, wenn man Samen von *Phaseolus multiflorus*, die nur in der Samenschale Phloroglucin enthalten, nach Entfernung dieser keimen lässt; es tritt dann trotzdem alsbald Phloroglucinbildung auf, selbst bei Abschluss des Lichtes, wodurch feststeht, dass dieser Körper autochthon oder secundär im Sinne der Angaben von KRAUS für Gerbstoffe in bestimmten Zellen sich bildet, und zwar, wie die Versuche bewiesen, in beträchtlicher Menge. Das oben erwähnte Isolirtsein der ersten phloroglucinhaltigen Zellen ist jedoch nur von kurzer Dauer, da wenigstens die oberhalb der übrigens nicht immer vorhandenen (*Fagopyrum*), etwas über dem Vegetationsscheitel befindlichen phloroglucinfreien oder -armen Zone gelegenen, noch theilungsfähigen Zellen zum Ausgangspunkte von Zellreihen werden, welche die Vanillinreaction zeigen.

Es fragt sich nun, ob auch die von KRAUS als primäre Bildungsart bezeichnete bei unserem Körper zutrifft. Da dieselbe vom Lichte abhängen soll, so war hierbei vor allem die Beobachtung massgebend, ob etiolirte Pflanzen und chlorophyllarme, panachirte Blätter sich

1) KRAUS: Grundl. z. Physiol. d. Gerbst. Halle, 1889.

wesentlich phloroglucinärmer erwiesen als grüne. Das „wesentlich“ ist nicht ausser Acht zu lassen, denn wie wir sehen werden, hängt die vermehrte Bildung von Phloroglucin wahrscheinlich mit einer grösseren Energie des Stoffwechsels zusammen, welche doch durch die Thätigkeit des Chlorophylls im Lichte in hervorragendem Masse beeinflusst wird. Obgleich nun irgend grössere Unterschiede im Phloroglucingehalte grüner und nichtgrüner Pflanzentheile auch colorimetrisch bei der von KRAUS allerdings hart verurtheilten anatomischen Betrachtung zur Erscheinung hätten kommen müssen, so war dies nicht der Fall. Grüne und etiolirte Bohnen (*Phaseolus vulgaris*) wurden in den verschiedensten Altersstadien untersucht, ohne dass sich eine Reactionsverschiedenheit gezeigt hätte, was um so mehr zu erwarten gewesen wäre, da der Phloroglucingehalt dieser Pflanze an sich ein nur geringer ist. Etiolirte Keimlinge von *Fagopyrum* waren so stark phloroglucin-haltig, dass am Lichte gewachsene sicher nicht stärker reagirten. Bei beiden führten die dort gelben, hier grünen Cotyledonen fast nur in der Epidermis der Ober- und Unterseite viel Phloroglucin; wäre das Licht von Einfluss, so hätte sich im Mesophyll der grünen Cotyledonen um so eher stärkere Reaction zeigen müssen, als Spuren davon bei beiden wahrzunehmen waren, womit die Möglichkeit einer Reactionsverstärkung bewiesen war. Vollkommen weisse und rein grüne Blätter desselben Zweiges panachirter Exemplare von *Evonymus radicans* zeigten eine gleich starke Phloroglucin-Vanillein-Färbung im Schwammgewebe. Abgeschnittene Blätter von *Platanus occidentalis*, *Acer platanoides* und *Quercus sessiliflora* wurden in Wasser gestellt und 4 Tage lang sowohl im Dunkelzimmer wie dem vollen Tageslichte ausgesetzt stehen gelassen; eine Vermehrung des Phloroglucins in letzteren ergab sich nicht, eher war in den dunkel gehaltenen eine geringe Verstärkung der Reaction zu bemerken, auch konnte zwischen Schatten- und Lichtblättern genannter Bäume eine wesentliche Abweichung nicht ermittelt werden. Ebenso wenig ergab sich eine solche zwischen früh Morgens und Abends untersuchtem Materiale. Zur endgiltigen Sicherstellung dieser Angaben wird man indessen analytischer Belege nicht entbehren können.

Wenn nun auch in anderen, obgleich nicht häufigen Fällen eine geringe Abnahme des Phloroglucingehaltes etiolirter Pflanzen gegenüber grünen nicht zu verkennen war, so dürfte doch diese Erscheinung keineswegs für die Möglichkeit eines directen Einflusses des Lichtes in Anspruch genommen werden können, denn etiolirte Gewächse befinden sich in einem anormalen, krankhaften Zustande, während die ungleich kräftigeren und lebensthätigeren grünen Exemplare auch energischeren Stoffwechsel zeigen.

Auf Grund dieser Ausführungen dürfte man anzunehmen berechtigt sein, dass das Licht keinen directen Einfluss auf die Vermehrung des Phloroglucins besitzt, sondern nur einen indirecten, indem es die Energie

des Stoffwechsels steigert; demnach findet eine primäre Bildung im Sinne von KRAUS nicht statt. Dem entspricht, dass die autochthone Bildung des Phloroglucins nicht, wie KRAUS für Gerbstoffe angiebt, eine geringe, sondern eine oft sehr beträchtliche ist (*Aesculus*, *Fagopyrum*, *Platanus*).

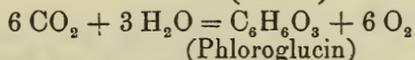
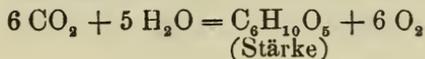
Es erübrigt an dieser Stelle, noch die Möglichkeit einer Wanderung des Phloroglucins zu erörtern. Werfen wir einen Rückblick auf die im anatomischen Theile vorgebrachten Thatsachen, so könnte man fast versucht sein, an eine solche ohne Weiteres zu glauben. Das spezifische Auftreten dieses Stoffes gerade in den Geweben, die wir als Leitungsbahnen der Kohlehydrate zu betrachten pflegen, in der Rinde, den Rinden- und Markstrahlen, den Parenchymscheiden, sowie die allgemeine Anordnung der phloroglucinhaltigen Zellen zu Längsreihen oder Querbinden, endlich das Verschwinden desselben oberhalb des Vegetationspunktes, sowie bei der Ausbildung der Gefäße und Fasern sprechen allerdings sehr dafür. Ringelungsversuche und isolirte Blätter ergaben keine durchschlagenden Resultate (September); eine gewisse Anhäufung an den Schnittstellen der ersteren kann auch mit der erhöhten Bildungsthätigkeit dort (Wundparenchym) in Zusammenhang gebracht werden. Ferner nimmt aber der Phloroglucingehalt der Blätter, Blattnerven und Blattstiele gegen Ende des Sommers nicht oder kaum ab, in einzelnen Fällen scheint eher das Maximum des Gehaltes der Blätter daran in die Zeit kurz vor dem Absterben des Plasmas zu fallen. Ferner ist bekannt, dass selbst die Stärkescheide, welche früher als typische Leitscheide betrachtet wurde, Reservestärke zu speichern im Stande ist, woraus sich auch an dieser Stelle eine reichlichere Ablagerung des Phloroglucins erklären lässt¹). Die Anordnung der diesen Körper enthaltenden Zellen in Reihen kann auch so aufzufassen sein, dass dieselben, sei es aus Meristemen oder aus dem Cambium, von je einer phloroglucinhaltigen Mutterzelle eben in Reihen abgeschieden wurden. Dennoch dürfte man eine selbst beträchtliche Fortleitung wohl annehmen können; aus späteren Erörterungen wird sich sogar ergeben, dass eine solche bis zu einer gewissen Grenze stattfinden muss, und dass dies in ursächlichem Zusammenhange damit steht, welche Bedeutung das Phloroglucin für die Pflanze hat. Auch dürfte für eine mögliche Ableitung aus den Blättern noch anzuführen sein, dass in der Nähe der Blattnerven oft eine Anhäufung von Phloroglucin bemerkbar ist (*Betula alba*, *Castanea vesca*, *Rosa canina*), oder dass die Rothfärbung mit Vanillin-Salzsäure überhaupt nur in der Nähe derselben auftritt (*Phaseolus vulgaris*, *Prunus domestica*, *Rhus typhina*), während sich im übrigen grünen Gewebe und der Epidermis kaum Spuren nachweisen lassen. Des Weiteren sind, wie schon oben hervorgehoben, die die Bündel mit der Epidermis verbindenden, oft collenchymatisch verdickten Zellen, beziehentlich bei nicht unterbrochener

1) cfr. weiter unten die Phloroglucinbildung.

Palissadenschicht die diese Verbindung vermittelnden Palissaden relativ phloroglucinreich, zumal wenn die Epidermis diesen Körper auch sonst enthält. Ist bei mehrreihiger Palissadenschicht nur die äussere Reihe stärker phloroglucinhaltig, so erkennt man oftmals, dass von den Parenchymseiden der kleinsten, an die inneren Palissaden stossenden Bündel eine Zelle, durch kräftigere Reaction auffallend, zu den äusseren Palissaden überleitet (Phloroglucinbrücken, Salices), Verhältnisse, die für Gerbstoffe zuerst von WESTERMAIER¹⁾ beobachtet wurden (Gerbstoffbrücken). Dass alle diese Momente der Annahme einer Ableitung günstig sind, ist nicht zu verkennen.

Es ist nun noch zu untersuchen, wo in der einzelnen Zelle die Bildung des Phloroglucins vor sich geht. Für die grünen Zellen kann hier in Frage kommen, ob dasselbe als Nebenproduct der Assimilation im Chlorophyllkörper entsteht, oder ob es sich erst ausserhalb desselben bildet. Bei sämtlichen 135 untersuchten phloroglucinhaltigen Pflanzen gelang es aber in keinem einzigen Falle, Phloroglucin im Chlorophyllkörner selbst nachzuweisen, vielmehr erschienen die rothen Niederschläge mit Vanillin-Salzsäure stets im Zellsafte, während sich die wandständigen Chlorophyllkörner rein und leuchtend grün abhoben. Hieraus geht auch hervor, dass der Chlorophyllfarbstoff die Aufsaugung des Phloroglucin-Vauilleins selbst durch das todtte Plasmagerüst des Farbstoffkörpers verhindert. Denn extrahirt man das Chlorophyll mit absolutem Alkohol und fügt alsdann Vanillin-Salzsäure hinzu, so werden besonders bei phloroglucinreichen Blättern die entfärbten Chloroplasten fast augenblicklich roth (*Camellia japonica*). Aber nicht nur die Chlorophyllkörner erwiesen sich stets als phloroglucinfrei, sondern das Plasma erwachsener Zellen überhaupt. Ob dies auch in meristematischen Zellen sich so verhielt, konnte nicht immer mit genügender Sicherheit festgestellt werden, da der entstehende Farbstoff, weil nicht unlöslich genug, sofort das durch die concentrirte Säure getödtete Plasma durchtränkte und von diesem begierig aufgesogen wurde. Bis auf eventuelle Ausnahmen ist aber als feststehend zu erachten, dass das Phloroglucin ein Bildungsproduct des Zellsaftes, nicht des Plasmas ist, und dass es mit der Assimilation direct nichts zu thun hat.

Dies ist wesentlich für die nun folgende zweite Hauptfrage, bei der es sich darum handelt, wie die Bildung des Phloroglucins zu erklären sei. Gehen wir von theoretisch-chemischen Betrachtungen aus, so liegt es ausserordentlich nahe, diesen Vorgang dem der Assimilation anzuschliessen, denn vermindern wir die dazu benöthigte Wassermenge um 2 Molecüle, so entsteht an Stelle von Stärke Phloroglucin:

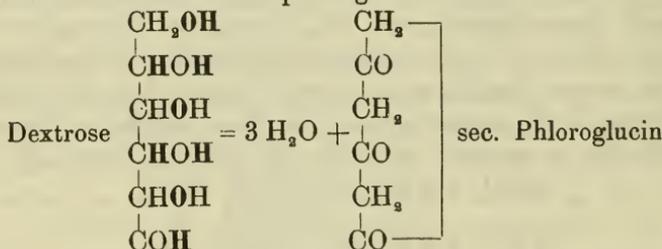


1) Sitzungsber. d. Berl. Akad. 1885. p. 1115.

Eine solche Annahme ist aber ohne Weiteres hinfällig, da man zwar sehr wohl im Stande ist in den Chlorophyllkörnern, den Stätten der Assimilationsthätigkeit, Stärke, nicht aber, wie oben gezeigt wurde, Phloroglucin nachzuweisen. Wir sind daher genöthigt, die Bildung dieses Körpers mit einem chemischen Prozesse in der Pflanze zusammen zu bringen, der sich ausserhalb des Chlorophylls im Safttraume abspielt, zumal für das Auftreten des Phloroglucins in nicht grünen Geweben von vorn herein die angezogene Synthese unmöglich erscheint.

Es ist nun allgemein anerkannt, dass Stärke $C_6H_{10}O_5$ vorzugsweise in Form von Zucker $C_6H_{12}O_6$ wandert, es findet also bei der Stärkelösung eine Wasserzufuhr statt, ein Process, der im chemischen Grossbetriebe zur Darstellung von Stärkezucker mit sehr verdünnten Mineralsäuren ausgeführt wird. Umgekehrt muss also, wenn Stärke, sei es transitorisch oder als Reservestoff wieder niedergeschlagen wird, eine Wasserabspaltung im Sinne der Gleichung $C_6H_{12}O_6 = C_6H_{10}O_5 + H_2O$ vor sich gehen. Stellt man sich nun vor, dass an den Punkten einer Pflanze, wo die Lebenskraft und der Stoffwechsel am stärksten zum Ausdrucke kommen, — und dies ist in Blättern, Blüthen und an Neubildungen der Fall — die Energie der Reaction weiter geht, so dass aus dem Zuckermolecüle nicht ein, sondern drei Molecüle Wasser abgespalten werden, so gelangen wir zu dem Phloroglucin: $C_6H_{12}O_6 = C_6H_6O_3 + 3 H_2O$. Wenn nun auch diese Hypothese erst dann als bewiesen betrachtet werden kann, sobald es der Makrochemie gelungen sein wird, von Kohlehydraten zu Oxybenzolen zu gelangen, so werden wir gleich sehen, dass dieselbe mit botanischen wie chemischen Thatsachen sehr wohl im Einklange steht.

Die Reactionen des Phloroglucins, das man auch den aromatischen Zucker genannt hat, entsprechen nämlich nach den Untersuchungen BAEYER's¹⁾ zwar zum Theil denen eines Trioxybenzols $C_6H_3(OH)_3$, aber da es mit Hydroxylamin nach Art der Ketone ein Trioxim $C_6H_6(N\cdot OH)_3$ liefert, so scheint es leicht die Atomgruppierung eines Triketohexamethylens zu bilden, welche man im Gegensatze zur ersteren, der tertiären, als secundäre oder Pseudo-Form bezeichnet. Legen wir diese Constitutionsformel zu Grunde, so erscheint die Ableitung beispielsweise aus Dextrose durch Wasserabspaltung noch einleuchtender:



1) Ber. d. deutsch. chem. Ges., Bd. 19, pag. 159, und BERNTHSEN, pag. 354.

Auch die anatomischen Merkmale sprechen für diese Hypothese. Man muss nach Obigem erwarten, dass da, wo eine Rückbildung von Stärke erfolgt, auch Phloroglucin unter sonst geeigneten Bedingungen auftritt, und zwar um so mehr, je grösser die niedergeschlagenen Stärkemengen sind. In der That sehen wir denn auch Phloroglucin an der Wurzelspitze, den Anlagen der Nebenwurzeln, in Rhizomen, im Mark, in der Markkrone, in Mark- und Rindenstrahlen, im Holzparenchym, in den Stärkescheiden der Bündel, in der Nähe sich verdickender Bastzellen, an Vegetationspunkten des Stengels, in den Schliesszellen der Spaltöffnungen, den Blättern, Früchten und Knospen relativ reichlich auftreten, während in den Gefässen und ausgebildeten Fasern mit der Stärke auch Phloroglucin zu fehlen pflegt. Man darf nun keineswegs fordern, dass dies immer und stets in entsprechendem Masse der Fall sei; denn einmal kann bei dieser Pflanze die Umsetzung energischer vor sich gehen als bei jener, sodann aber entsteht dabei nicht nur Phloroglucin, sondern es ist auch, wie bereits von BÜSGEN¹⁾ angegeben wurde, die Bildung von Gerbstoffen, vielleicht weiterer Körper hierauf zurückzuführen. So entstehen bei *Vicia Faba* grosse Mengen Gerbstoff und nur wenig Phloroglucin, während in anderen Fällen ziemlich gleiche Verhältnisse vorzuwalten scheinen. Im Allgemeinen lässt sich aber sagen, dass der Gehalt an Phloroglucin stets etwas geringer zu sein pflegt als an Gerbstoffen, sonst aber dem Vorkommen dieser sich anschliesst, d. h. alle Pflanzen, die Gerbstoffe in irgend beträchtlicherer Menge enthalten, führen auch Phloroglucin, und diejenigen, in welchen letzterer Körper nicht nachweisbar ist, enthalten auch Gerbstoffe in nur geringen Mengen. Endlich aber ist sehr wohl möglich, dass Phloroglucin und Gerbstoffe nicht nur bei der Regeneration der Stärke gebildet werden, sondern dass an deren Stelle auch andere Kohlenhydrate zu treten vermögen, die aus einem Zucker der Formel $C_6H_{12}O_6$ durch Wasserabspaltung entstanden gedacht werden können. Zu der Annahme, dass wenigstens Cellulose dahin gehört, wird man gedrängt wenn man beispielsweise die grossen Phloroglucinmengen betrachtet, welche in etiolirten Keimlingen von *Fagopyrum* gebildet werden.

Um aber einen directen Beweis zu haben, dass die Bildung von Phloroglucin aus Traubenzucker im Pflanzenkörper thatsächlich möglich ist, war es erforderlich, diesen Process in verstärktem Masse einzuleiten. Wir hatten schon oben gesehen, dass isolirte Blätter im Dunkelmzimmer eher ihren Phloroglucingehalt vergrösserten, als diejenigen, welche dem vollen Tageslichte ausgesetzt waren. Aehnlich wie BÜSGEN²⁾ es für Gerbstoffbildung gezeigt hatte, wurden nun Theile von Schattenblättern von *Acer platanoides*, *Platanus occidentalis* und *Quercus sessili-*

1) Jenaer Zeitschr. f. Nat. Wiss. XXIV. Sep.-Abdr. pag. 24.

2) l. c., pag. 24.

flora mit der Oberseite auf eine sterilisirte Traubenzuckerlösung gelegt und in das Dunkelzimmer gesetzt. Die Theile waren derart hergestellt, dass die Zacken zweier neben einander sitzender, mittelgrosser Blätter abgeschnitten und diese dann in 4 Theile getheilt wurden; von dem einen kam die rechte untere und linke obere Hälfte auf Traubenzuckerlösung, die linke untere und rechte obere auf Wasser zu liegen, beim zweiten (Controll-) Blatte umgekehrt, um möglichst gleiche Bedingungen zu haben. Länger als 5 Tage konnte der Versuch im Dunkelzimmer nicht ausgedehnt werden, da dann die Blätter nicht mehr als vegetationskräftig bezeichnet werden konnten. Die Untersuchung ergab schon bei makroskopischer Beobachtung des Reactionseintrittes auf weisser Grundlage für alle drei Pflanzen eine Verstärkung der Phloroglucin-Vanilleinfärbung, welche am auffallendsten bei *Acer platanoides* war. Die auf Wasser gelegten Blattstücke dieses Ahorns blieben, in Vanillin-Salzsäure gelegt, für das unbewaffnete Auge grün, die auf Traubenzuckerlösung gelegen habenden wurden deutlich roth. Auch bei *Platanus* und *Quercus*, welche an sich stärker reagirten, war eine noch tiefere Färbung unverkennbar. In allen Fällen wurde zugleich intensive Stärkereaction beobachtet. Hiermit ist der Beweis obiger Hypothese als möglich geliefert.

Wir kommen nunmehr zur Erörterung des dritten und letzten Punktes unserer physiologischen Betrachtungen, indem wir fragen, ob das in oft so reicher Menge gebildete Phloroglucin dem Stoffwechsel der Pflanze dient, oder ob es theilweise, wenn nicht ausschliesslich, als ein Excret derselben zu betrachten ist.

Würde das Phloroglucin ein Stoffwechselproduct der Pflanze sein, so müsste unzweifelhaft ein zeitweiliges und zwar beträchtliches Verschwinden desselben nachzuweisen sein. Dies ist aber in nur höchst beschränktem Masse der Fall. Die Entwicklungsgeschichte zeigt, dass, wie schon oben näher ausgeführt, ein solches Verschwinden nur in Gefässen und prosenchymatischen Elementen der Rinde, — die Holzfasern werden ja schon im Cambium zumeist phloroglucinfrei angelegt und bleiben so — sowie ein wenig rückwärts des Vegetationspunktes der Wurzel nachweisbar ist. Hierfür könnte also entweder eine Auswanderung des Phloroglucins oder aber ein thatsächlicher Verbrauch desselben in Frage kommen. Letzteres erscheint nun recht unwahrscheinlich; denn abgesehen davon, dass sehr wohl stark verdickte Bastfasern vorkommen, die noch ansehnliche Mengen Phloroglucin enthalten (*Platanus occidentalis*, *Prunus avium*) und dass sehr dickwandige, verholzte, parenchymatische Elemente (Stein-, Mark-, auch Collenchym- und Epidermiszellen) stark reagiren, so scheint auch die in vielen Fällen sehr beträchtliche Anhäufung dieses Körpers in den die Fasern oder Faserngruppen umgebenden Parenchymzellen (*Crataegus Oxycantha*, *Pirus Aucuparia*, *Rosa canina*, *Tilia tomentosa*) auf ein Ausgewandert-

sein hinzudeuten, denn vor der secundären Verdickung ist ein Unterschied in der Reactionsstärke beider nicht bemerkbar. Ueberdies ist nicht einzusehen, warum sich die Holzfasern, in denen doch Phloroglucin fast immer fehlt, in Bezug hierauf anders verhalten sollen als Gefässe und Bastfasern. Uebertragen wir aber obige Hypothese der Bildung auf die Anhäufung des Phloroglucins um die Bastgruppen herum, so erscheint uns letztere sofort verständlich, denn die Stärke liefert das Material auch für die secundäre Verdickung und Verlängerung der Membran, es findet eine erhöhte Bildungsthätigkeit statt, und die Folge ist eine vermehrte Ablagerung von Phloroglucin; auch hier wäre also das Hauptproduct des wasserabspaltenden Processes in der Zelle nicht Stärke, sondern Cellulose¹⁾. Unbeschadet späterer Untersuchungen dürfte also vor der Hand anzunehmen sein, dass das Verschwinden des Phloroglucins aus Gefässen und Bastfasern auf Auswanderung, nicht auf Verbrauch beruht. Auch das Auftreten einer phloroglucinfreien oder -armen Zone rückwärts des Vegetationspunktes der Wurzel kann wohl am besten als auf Auswanderung beruhend gedeutet werden. Die Pflanze ist eben bemüht, diesen Körper zumal aus denjenigen Gewebepartien fortzuschaffen, die sie für andere Zwecke nöthig braucht, wobei gleichzeitig eine erhöhte Bildungsthätigkeit Voraussetzung ist. So wird das Phloroglucin aus der Wurzelspitze rückwärts, aus den inneren Theilen der Knospe in die Knospenschuppen, bei der Ausbildung der Samen in die Samenschale, des Pollens in die Pollensäcke und das Connectiv geschoben. Weiter aber scheint die Ableitung nicht zu gehen und für eine „Wanderung“ im Sinne der Gerbstoffautoren aus den Blättern durch die Nerven und Stiele in Zweige, Stamm und Wurzel ergab sich kein sicherer Anhalt.

Für die weitaus grösste Masse des einmal abgeschiedenen Phloroglucins ist aber ein Verschwinden überhaupt nicht nachweisbar. Beim Abwerfen der Borke, der Blätter, der Knospenschuppen, Frucht- und Samenschalen gehen alljährlich grosse Quantitäten Phloroglucin verloren. Würde dasselbe für die Pflanze ein werthvoller Inhalt sein, so wäre als unzweifelhaft anzunehmen, dass vor der Abtrennung jener Organtheile von der Mutterpflanze, insbesondere aus den Blättern eine Rückleitung des Phloroglucins stattfände. Nach dem Blattfalle ist indessen der Gehalt an diesem Körper noch so gross wie zur besten Vegetationszeit, vielleicht hat er sogar, wenigstens in manchen Fällen, vor dem

1) Das Auftreten von Phloroglucin in Gallen ist auf die gleiche Ursache zurückzuführen, auch hier findet eine erhöhte Umsetzungsthätigkeit (Parenchymzellbildung) statt, welche eine vermehrte Phloroglucin- und Gerbstoffabscheidung (Tannin) zur Folge hat. Obgleich es in gewissem Sinne berechtigt sein mag, hier von „pathologischen“ Producten zu sprechen, so scheint mir doch die Unterscheidung des Gerbstoffs — für Phloroglucin müsste die gleiche Bezeichnung gewählt werden — in Gallen als „pathologischer“ nach den oben erörterten Thatsachen recht unzweckmässig.

Tode des Plasmas sein Maximum erreicht. Auch zahlreiche Samen geben für die Erledigung dieser Frage charakteristische Reactionsbilder (*Aesculus spec.*, *Phaseolus multiflorus*, *Vicia Faba*). Ueberall sehen wir die Reservestoffe (Stärke, Cellulose, Zucker) dort abgelagert, wo sie demnächst zur Keimung leicht Verwendung finden können; das Phloroglucin aber wird in ganz auffallender Weise und fast ausschliesslich in die Samen- und Fruchtschale übergeleitet, wo eine Wiederverwendung ausgeschlossen ist. Man erinnere sich hier noch der Thatsache, dass Samen von *Phaseolus multiflorus*, die nur in der Schale Phloroglucin enthielten, dieser beraubt zum Keimen gebracht werden konnten, worauf alsbald wiederum Phloroglucinbildung eintrat.

Aus allen diesen Beobachtungen, zumal aus dem freiwilligen Abstossen grosser Phloroglucinmengen geht unzweifelhaft hervor, dass wir es hier mit einem Nebenproducte des Stoffwechsels zu thun haben. Aber selbst Nebenproducte sind sicherlich nicht ohne jede Function für die Pflanze. Für die Gerbstoffe hat man deren mancherlei zu beweisen gesucht, oder wenigstens ihre Möglichkeit erörtert. Zunächst war es die Eigenschaft als Schutzsecret gegen Thierfrass, welche von STAHL¹⁾ und Anderen für den epidermalen Gerbstoff in Anspruch genommen wurde, eine Auffassung, die BÜSGEN²⁾ dahin erweiterte, dass der Gerbstoff in der Stärkescheide gewissermassen einen zweiten Schutzwall bilde, so dass die Pflanze trotz aller sonstigen Schädigung wenigstens noch Zeit behalte, ihre Samen zu reifen. Von WARMING und Anderen wurde die Ansicht vertreten, dass die Gerbstoffe das pflanzliche Hautgewebe gegen zu starke Transpiration zu schützen hätten, was aber schon von KLERCKER³⁾ als irrthümlich widerlegt wurde. Auch als Antisepticum waren dieselben aufgefasst worden, dazu bestimmt, den Zellsaft gegen Fäulniss und Zersetzung zu schützen. (KRAUS, WESTERMAIER). Alle diese Annahmen sind aber für das Phloroglucin hinfällig. Der süsse Geschmack macht eine Rolle als Schutzsecret höchst zweifelhaft. Als Antisepticum oder Antimycoticum kann es erst recht nicht dienen, denn es ist bekannt, dass sich dünne Lösungen in kürzester Zeit mit auffallend üppigen Pilzwucherungen durchsetzen. Selbst als Schutzmittel gegen zu reichliche Transpiration kann Phloroglucin nicht in Frage kommen, weil die Hygroscopicität desselben eine nur sehr geringfügige ist. Von ANDEER⁴⁾ wurde beobachtet, dass Phloroglucin Gewebesäfte vor Gerinnung schütze und sie verhältnissmässig lange flüssig und unzersetzt erhalte. Man dürfte aber kaum annehmen können, dass diese Angaben, auf den Pflanzenkörper über-

1) Pflanzen und Schnecken. Jena, 1888.

2) l. c., pag. 19.

3) l. c., pag. 50.

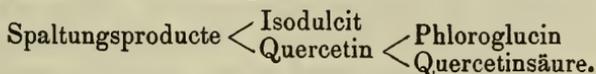
4) Centrabl. f. d. med. Wiss., Nr. 12. 33.

tragen, einigermaßen den Thatsachen entsprechen, denn mit der Verpflanzung tritt eben auch Zersetzung ein.

Ergaben die bisherigen Betrachtungen fast rein negative Resultate, so erhalten wir positivere in zwei Fällen, einmal, dass Phloroglucin in das Molecül complicirt zusammengesetzter Körper, der eingangs schon erwähnten Phloroglucide und Phloroglycoside eintritt; sodann aber, dass es an der Bildung der Phlobaphene und jener rothen bis violetten, im Pflanzenreiche so ausserordentlich verbreiteten Farbstoffe theilhaftig ist, die man unter den Namen Anthocyan und Erythrophyll zusammenfasst. Genau genommen haben hier Phloroglucide und Phloroglycoside ein nur indirectes Interesse, denn sie reagiren nicht an sich mit Vanillin-Salzsäure, sind also im anatomischen Theile nicht berücksichtigt, das in ihnen enthaltene Phloroglucin ist daher dem nachgewiesenen noch hinzu zu rechnen. Jedenfalls aber ist damit eine Verwendungsform gesichert. Vorläufig könnte es allerdings scheinen, als käme dieselbe nur für eine geringe Auswahl von Pflanzen in Betracht. Man wird indessen kaum daran zweifeln, dass mit fortschreitender Entwicklung der Pflanzenchemie die Zahl der bekannten Phloroglucide und Phloroglycoside sich wesentlich vermehren wird, dass manche jener Körper, die man mangels irgend genauere Kenntniss, nur weil sie FEHLING'sche Lösung reduciren, als „Glycoside“ bezeichnet hat, sich in der Folge als phloroglucinhaltig erweisen werden, denn auch dieser Körper reducirt bekanntlich alkalische Kupfersulfatlösung; überhaupt sollte von letzterer auch mikrochemisch als Zuckerreagens nur vorsichtig Gebrauch gemacht werden.

Von Phloroglycosiden sind bekannter:

Quercitrin in *Aesculus*, *Rhamnus*, *Rhus spec. var.*, *Quercus tinctoria*, *Calluna vulgaris*, *Camellia Thea*, *Fraxinus excelsior*, *Hippophæ rhamnoides*, *Humulus Lupulus*, *Pirus Malus*, *Vitis vinifera*.



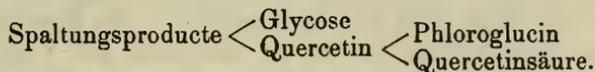
Robinin in *Robinia Pseud-Acacia*.

Spaltungsproducte wie oben.

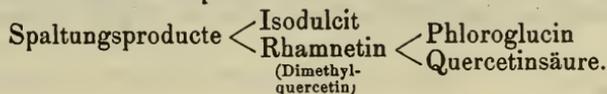
Rutin in *Capparis spinosa*, *Fagopyrum esculentum*, *Ruta graveolens*, *Sophora japonica*.

Spaltungsproducte wie oben.

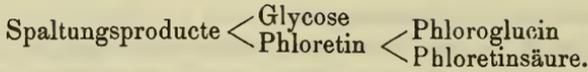
Violaquercitrin in *Viola tricolor*.



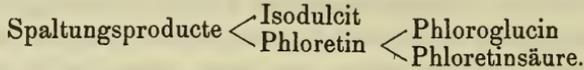
Rhamnin in *Rhamnus spec.*



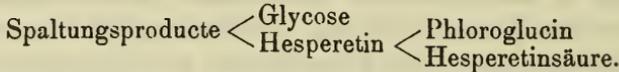
Phloridzin in Obstbäumen.



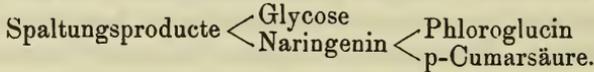
Glycyphyllin in *Smilax glycyphylla*.



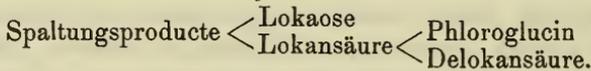
Hesperidin in *Citrus spec.*



Aurantiin (Naringin) in *Citrus decumana*.



Lokaonsäure in *Rhamnus spec.*



Man ersieht hieraus bereits, dass das Vorkommen von Phloroglycosiden ein über zahlreiche Pflanzenfamilien verbreitetes ist. In den genannten Pflanzen ist aber auch die Möglichkeit des Vorhandenseins von freiem Phloroglucin gegeben, denn neben den specifischen Stoffen einer Pflanze finden sich sehr gewöhnlich Derivate, Spaltungs- und Zersetzungsproducte derselben. Ob man, bezüglich einer Function dieser Körper, die Vermuthung KLERCKER's¹⁾, dass durch die Einwirkung Gerbstoffs die Wand der Wurzelhaare für Wasser und Nährstoffe mehr permeabel gemacht würde, auch auf Phloroglycoside übertragen darf, benöthigt weiterer Untersuchungen.

Wir kommen nunmehr zu der zweiten als möglich hingestellten Function des Phloroglucins, dass es an der Bildung gewisser Farbstoffe Antheil hat. Zunächst sei hier derjenigen gedacht, welche als Phlobaphene, Gerbrothe, (Eichenroth, Zimmtroth, Chinaroth) zusammengefasst und allgemein als Spaltungs- beziehentlich Oxydationsproducte der Gerbstoffe betrachtet werden, und von denen wenigstens ein Theil auch makrochemisch sicher als aus derartigen Körpern bestehend erkannt worden ist. Es erscheint nun aber auffallend, dass in absterbenden Geweben, wie dem Korke und den Blättern, vor dem herbstlichen Laubfalle mit den Gerbstoffen auch das Phloroglucin im Zellsafte zurückbleibt und nicht in die Pflanze zurückgeleitet wird. Beim Eintrocknen des Zellsaftes tritt dann auch das Phloroglucin in die Membran über; bei Beginn der Braunfärbung werden die Zellwände mit Vanillin-Salzsäure leuchtend roth, (*Aesculus*, *Acer*, *Platanus*, *Populus*, *Tilia*), während ein Niederschlag nur noch stellenweise oder in vorgerücktem Stadium

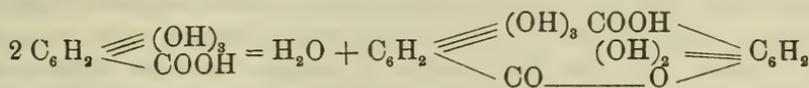
1) l. c., pag. 51.

überhaupt nicht mehr auftritt. Dies legte den Gedanken ausserordentlich nahe, dass neben den Gerbstoffen auch Phloroglucin an der Braunfärbung absterbender Gewebe beteiligt sein könnte. Es war daher von Wichtigkeit, der chemischen Möglichkeit einer solchen Annahme nachzuforschen.

Durch die Untersuchungen von SCHIFF¹⁾ ist unlängst festgestellt, dass Phloroglucin beim Durchleiten von Kohlensäure unter gewissen Bedingungen leicht in Phloroglucinmonocarbonsäure übergeht:



wie dies auch bei dem isomeren Pyrogallol der Fall ist, aus welchem Gallussäure entsteht. Letztere liefert durch Anhydridbildung das Tannin, den Gerbstoff par excellence, und in derselben Weise bildet die Phloroglucincarbonsäure ein isomeres ätherartiges Anhydrid, dem SCHIFF den — wenig zweckmässig erscheinenden, weil die Verwirrung der Gerbstoffe noch vermehrenden — Namen Phloroglucingerbsäure gegeben hat:



Durch Erhitzen der letzteren gelang es, einen rothen Körper zu erhalten, der als Phlorotanninroth bezeichnet wurde. Bildung, Zusammenhang und wesentliche Eigenschaften des Phlorotanninroths ähneln denen der Phlobaphene sehr; alle diese Körper scheinen Oxychinone zu sein.

Was nun den Reactionsverlauf anbetrifft, so kann derselbe sehr wohl als in der Pflanze möglich bezeichnet werden. Bei dem Athmungsprocesse wird in der Zelle andauernd Kohlensäure entbunden, welche in statu nascendi die Carbonsäurebildung aus dem im Zellsafte gelösten Phloroglucin leicht erklärlich erscheinen lassen würde. Die Möglichkeit der Bildung des Phlorotanninroths und ähnlicher Körper aus der Phloroglucingerbsäure dürfte mit jener der Phlobaphene aus den Gerbstoffen zusammenfallen.

Aber auch Anthocyan und Erythrophyll pflegen als Derivate von Gerbstoffen aufgefasst zu werden²⁾. Schon WIGAND³⁾ hatte indessen darauf hingewiesen, dass als „Chromogen“ des Anthocyans vielleicht nicht Gerbstoff, sondern jene „Modification“ des Gerbstoffes zu betrachten sei, welche derselbe deshalb als Cyanogen bezeichnete; die Umwandlung sollte auf einem Oxydationsprocesse beruhen. Diese Angabe ist merkwürdigerweise in späteren Arbeiten ganz unbeachtet geblieben. LINDT⁴⁾ entdeckte dann jene Beziehungen auf's Neue und

1) Ann. d. Chem. 1885 (245), pag. 36, und 1889 (252), pag. 87.

2) Weiteres bei PICK: Bot. Centralbl. 1883, Bd. 16, p. 281.

3) Bot. Ztg. 1862, pag. 121.

4) Zeitschr. f. wiss. Mikroskopie, 1885, pag. 495.

fügte die Vermuthung an, dass die Entstehung dieser rothen Farbstoffe in vielen Fällen auf einer ähnlichen Reaction gewisser, aus Gerbsäure entstandener Umwandlungsproducte auf Phloroglucin beruhen dürfte, wie sie bei der Einwirkung des Vanillins auf dasselbe stattfindet.

Gehen wir auf diese eventuellen Beziehungen des Phloroglucins zum Anthocyan näher ein, so ist zunächst festzuhalten, dass das Vorhandensein von Phloroglucin keineswegs als unbedingtes Erforderniss für das Auftreten jener wasserlöslichen, rothen Farbstoffe erscheint, denn wir sehen beispielsweise bei vielen Chenopodiaceen starke Rothfärbung auftreten, bei denen Phloroglucin nicht aufgefunden werden kann. Allerdings ist der Nachweis dieses Körpers in anthocyanhaltigen Geweben wenig sicher. Dieser Farbstoff wird nämlich bei Zusatz von Salzsäure häufig leuchtend roth und ist dann kaum oder nicht von der Phloroglucin-Vanilleinfärbung zu unterscheiden. Das durch die Einwirkung der Säure alsbald getödtete Plasma speichert diesen Farbstoff in gleicher Weise; da sich derselbe inzwischen aber auch über benachbarte Zellen ausgebreitet hat, so ist nicht einmal sicher, ob eine daneben liegende, vordem anthocyanfreie Zelle jetzt Phloroglucinfärbung zeigt, oder ob die Tinctio von der Nachbarzelle übertragen ist. Im Allgemeinen verblasst nun zwar eine Anthocyanfärbung schon innerhalb 30 Minuten, längstens einer Stunde, während sich Phloroglucinfärbung viele Stunden, meist Tage lang hält; aber es ist einleuchtend, dass geringe Phloroglucinmengen neben grossen von Anthocyan sich der Beobachtung leicht entziehen. Der Nachweis wurde derart geführt, dass mit Salzsäure behandelte Schnitte mit solchen verglichen wurden, die gleich lange in Vanillin-Salzsäure gelegen hatten; waren letztere stärker gefärbt, so wurde Phloroglucin als in den anthocyanhaltigen Geweben vorhanden angenommen, wenn dieser Körper auch in nicht gerötheten Theilen derselben Pflanze nachzuweisen war. Eine Behandlung mit schwefliger Säure erwies sich als ungeeignet.

Schon aus Obigem geht hervor, dass starke Phloroglucinausammlung und Rothfärbung nicht immer unzertrennlich zusammenhängen, besonders aber tritt keine Verminderung des Phloroglucingehaltes ein, wenn der Pflanze die Vorbedingungen einer Rothfärbung dauernd entzogen werden. Andererseits muss aber, wie auch LINDT erkannte, als feststehend zugegeben werden, dass alle Pflanzen, welche einer Röthung nur unbedeutend oder nicht fähig sind, phloroglucinarm oder -frei sich erweisen (*Fraxinus excelsior*, *Ligustrum vulgare*, *Sambucus nigra*, *Robinia Pseud-Acacia* und viele Kräuter).

Wichtig war ferner die Frage, ob beim Auftreten von Anthocyan ein Verbrauch von Phloroglucin stattfindet. Dieselbe wäre leicht zu beantworten, wenn nicht eine fortschreitende Bildung von Phloroglucin stattfände, die eine eventuelle Abnahme wieder ausgleiche. Die einzige Möglichkeit der Sache näher zu kommen lag also darin, am Lichte

eine plötzliche, starke Röthung bisher verdunkelter, farbloser Gewebe zu erzeugen, in der Annahme, dass dann die Nachbildung des Phloroglucins nicht gleichen Schritt halten würde. Allerdings ist auch hierbei der Einwurf nicht ausgeschlossen, dass mit der Lichtwirkung der Stoffwechsel derart gehoben würde, um eine selbst massenhafte Nachbildung in kürzester Zeit erklärlich erscheinen zu lassen.

Samen von *Fagopyrum esculentum* wurden im NOBBE'schen Keimapparate im Dunkelzimmer ausgetrieben. Nach 10 Tagen hatten sich die vollkommen etiolirten Pflänzchen bis zur durchschnittlichen Höhe von fast 10 cm entwickelt, die Cotyledonen waren gelb, die Axenorgane rein weiss. Hierauf wurden einige derselben an's Licht gesetzt; das hypocotyle Glied röthete sich während dieser Zeit lebhaft und die Cotyledonen zeigten einen Stich in's Grüne. Nach 12-stündiger Exposition wurden von gleichen Stücken des hypocotylen Gliedes dieses und der noch vollkommen etiolirten Keimlinge Serien-Längsschnitte gleicher Dicke gefertigt und dieselben mit Vanillin-Salzsäure behandelt; zu gleicher Zeit wurden auch genau entsprechende Serienschnitte der gerötheten Keimlinge nur mit Salzsäure befeuchtet. Nennen wir die Färbungsstärke der anthocyanhaltigen Keimlinge mit Vanillin-Salzsäure x, mit Salzsäure allein y, die der etiolirten mit Vanillin-Salzsäure z, so musste $x - y = z$ sein, wenn noch eben soviel unverändertes Phloroglucin vorhanden war. Dies schien aber nicht der Fall zu sein, sondern die resultirende Färbung war schwächer, denn y war recht beträchtlich, x aber nur wenig stärker gefärbt als z. Trotz der Unsicherheit einer solchen colorimetrischen Betrachtung schien dies doch auf einen, wenn auch geringen Phloroglucinverbrauch zu deuten.

Endlich sei noch erwähnt, dass das Phloroglucin sich oftmals in nicht unbeträchtlicher Menge in zuckerigen Secretionen findet, so in den Honigblättern und der Narbe, eine Erscheinung, die bei der Süssigkeit jener und den Beziehungen des Phloroglucins zu den Zuckern der Fettreihe nichts aussergewöhnliches bietet.

Kritisch Historisches.

So viel bekannt, war MULDER¹⁾ der erste, welcher auf die Rothfärbung verholzter Membranen durch Salzsäure aufmerksam machte, auch wies derselbe schon darauf hin, dass sich nicht immer alle Elemente eines und desselben Gewebes gleichwerthig verhielten. So zeigten bei Vorhandensein von zweierlei Markzellen nur die dickwandigen diese Färbung (*Hoya carnos*). Auch die jüngsten Holzzellen blieben ungefärbt. Hieraus folgert MULDER, dass die eiweissartige Substanz, auf welche die Reaction zu beziehen wäre, erst später darin abgelagert würde.

1) Physiol. Chem. 1844, pag. 449, 472, 477, 493.

HARTING, MULDER's Mitarbeiter, gab in der von ihm herausgegebenen Sonderschrift¹⁾ die gleiche Anschauungsweise wieder, welche dann auch durch VON MOHL²⁾ vertreten wurde.

HARTIG³⁾ beobachtete eine Rothfärbung des Schichtungscomplexes zweiter und späterer Generation sowohl in Holz- als Bastfasern durch verdünnte Schwefelsäure, während Cambialwandungen ungefärbt blieben, was sich eben durch noch mangelnde Verholzung erklärt. Dass der Färbungszeitraum ein nur kurzer sein soll, weil nur die äussersten 16—18 Fasern reagierten, ist irrthümlich. Wie VON HÖHNEL⁴⁾ nachgewiesen hat, dringt der die Färbung verursachende Stoff, das Xylophilin, welches hauptsächlich seinen Sitz in der Rinde hat, nach Lösung in der zugesetzten Salzsäure von aussen nach innen in den Holzkörper vor. Ist nun der Gehalt daran so gross, dass der ganze Holzkörper gefärbt werden kann, so geschieht dies nach und nach; ist dies nicht der Fall, so werden von der Peripherie her nach innen concentrisch fortschreitend so viele Zelllagen gefärbt, bis das verfügbare Xylophilin verbraucht worden ist.

BÖHM⁵⁾ fand demnächst, dass diese Reaction keineswegs so allgemein auftrat, wie MULDER angenommen hatte; sie wurde nicht beobachtet bei *Abies*, *Corylus*, *Juglans*, *Robinia*, *Galega*, *Syringa*, *Fraxinus*, *Colutea*, *Melilotus*, *Medicago* und *Arundo Donax*. Diese Behauptung ist an sich richtig, aber die Beispiele treffen zumeist nicht zu, denn die ersten drei reagiren ziemlich stark und auch *Robinia*, *Galega* und *Syringa* lassen bei geeigneter Behandlung — Auflegen von Hollundermarkschnitten z. B. — schon mit Salzsäure allein die charakteristische Färbung erkennen, nur *Fraxinus* erwies sich auch hier phloroglucinfrei, die übrigen wurden nicht untersucht. BÖHM beobachtete weiter, dass die Violettfärbung auch in den entsprechenden Elementen der Blätter auftrat und gab der Ansicht Ausdruck, dass diese Reaction zu den Gerbstoffen und der herbstlichen Braunfärbung in gewissen Beziehungen stehen möchte; jedenfalls wurde die Deutung derselben als Proteïnreaction für unrichtig erkannt, wenn auch die eigene Auffassung derselben als durch Chromogen oder Farbstoffe hervorgebracht in der gegebenen Form gleichfalls nicht das richtige traf.

WIGAND⁶⁾ war zur selben Zeit der erste, welcher die Ursache der Violettfärbung mit Salzsäure in einen besonderen, noch unbekanntem Stoff verlegte, dem er vorläufig den Namen Cyanogen⁷⁾ gab. Er führte

1) Mikrochem. onderzoekingen u. Bot. Ztg. 1846, pag. 64.

2) Vegetab. Zelle, pag. 31.

3) Bot. Ztg. 1855, pag. 222.

4) Sitz. Ber. d. Wiener Akad. 1877, Bd. 76 I, pag. 698.

5) Ebenda, 1862, II, pag. 399.

6) Bot. Ztg. 1862, pag. 121.

7) Die Schreibweise Cyaneogen beruht augenscheinlich auf einem Schreibfehler oder dergleichen, denn W. spricht später stets von Cyanogen.

an, dass dieser Körper sich hauptsächlich in den Membranen verholzter Elemente findet, an sich farblos ist, durch Wasser und Alkohol ausgezogen werden kann, mit Salzsäure oder Schwefelsäure violett, auch an der Luft wie durch Ammoniak roth wird. Mit den Gerbstoffen schiene derselbe nahe verwandt zu sein, zumal weil er nur in gerbstoffhaltigen Pflanzen vorkäme, und auch hier nur in denjenigen Zellen, welche ursprünglich Gerbstoff enthielten. Da das Cyanogen sich in demselben Masse mehrte, wie der vorhandene Gerbstoff verschwand, so liess sich folgern, dass dasselbe aus einer Metamorphose des letzteren hervorginge. Andererseits aber stände dieser Körper auch in Beziehung zu dem rothen Farbstoffe der Farbhölzer, welcher in denselben Zellwänden nur später auftritt. Daraus ergäbe sich weiter, dass die farblose Grundlage rothgefärbter Hölzer auch bei den sich nicht färbenden einheimischen Holzarten weit verbreitet vorkommt, hier aber auf der Stufe des Cyanogens stehen bleibt, welches dann künstlich in den rothen Farbstoff übergeführt werden kann. Während also hier von einem in die Membranen eingelagerten Stoffe die Rede ist, sagt WIGAND in derselben Arbeit bei Besprechung der Herbstfärbung: „Die rothe Farbe geht aus einem farblosen Stoffe hervor, der sich schon vorher im Zellsafte gelöst befand und unter Umständen roth, unter anderen wieder farblos werden kann. Das Chromogen dieses rothen Farbstoffes dürfte nichts anderes als Gerbstoff oder vielmehr, weil die durch schweflige Säure entfärbten, sowie die an sich farblosen Blumenblätter durch Säuren roth gefärbt werden, jene Modifikation des Gerbstoffes sein, die wir als Cyanogen bezeichneten. Die Umwandlung dieses Stoffes in Anthocyan beruht auf einer Oxydation.“

Diese Ausführungen wurden bereits durch v. HÖHNEL¹⁾ einer Kritik unterzogen, die aber in wesentlichen Punkten der Richtigstellung bedarf. Zunächst ist doch klar, dass die Wahl der Bezeichnung Cyanogen für den Stoff, aus welchem sich das Anthocyan bildet, eine ganz glückliche war. v. HÖHNEL dagegen änderte diesen Namen in Xylophilin um und sagt dazu: „Der Stoff nimmt doch unter keinen Umständen eine bläuliche Färbung an, und es erschien mir unpassend, einen Namen zu verbreiten, welcher etwas unrichtiges aussagt und eine Eigenschaft anzeigt, welche der so genannte Körper gar nicht besitzt.“ Diese Auffassung ist wohl nur so zu erklären, dass die von WIGAND angegebenen Beziehungen v. HÖHNEL vollkommen dunkel geblieben waren. Allerdings fehlten genauere Beweise, und so ist die Auffassung v. HÖHNEL's, dass WIGAND das Alles überhaupt nicht gesehen haben könne, wenigstens nicht so ganz ungerechtfertigt, zumal da letzterer auch in dem erst 1887 gedruckten, jedoch unveränderten Manuscripte, in welchem die Belege für jene 1862 veröffentlichten „Sätze“ zu finden

1) l. c., pag. 693.

sein sollten, für manchen dieser Punkte nichts Exactes beibringt. Wenn aber V. HÖHNEL angiebt, dass das meiste, was WIGAND über das Cyanogen aussage, unrichtig sei, so geht das sicher über das Mass berechtigter Kritik hinaus. Als durchaus irrtümlich sei hier indessen die Angabe WIGAND's erwähnt, dass sich das Cyanogen auch mit Ammoniak, sowie an der Luft (ausserhalb der Pflanze) roth färbe.

Diesen Beobachtungen schliesst WIGAND in einer zweiten Veröffentlichung¹⁾ desselben Jahres eine weitere an, die das besondere Interesse dadurch erregt, als hier zum ersten Male das Cyanogen ausgezogen und als Reagens auf verholzte Membranen überhaupt verwendet wird. Auf WIGAND ist demgemäss die Auffindung der sogenannten Xylophilinreaction zurückzuführen, welche dann durch V. HÖHNEL und insbesondere WIESNER näher beleuchtet wurde.

HARTIG²⁾ schob 1863 die Violettfärbung des Bastringes von Coniferen mit Schwefelsäure auf einen Gehalt an Abietin, welches er aus den Cambialfasern dargestellt hatte, obgleich es ihm nicht gelang, diesen Körper auch aus dem Baste rein abzuscheiden. Dass die Färbung ferner im Holze, selbst dem älteren auftritt, verleitete ihn, auch hierfür einen Abietingehalt in Anspruch zu nehmen. Man erkennt leicht, dass diese Angaben auf einer Verwechslung mit der nur makrochemisch sichtbaren Rothviolett-färbung des Coniferins (das Abietin HARTIG's) durch Schwefelsäure beruhen.

Dem gleichen Irrthume verfiel KUBEL³⁾, welcher glaubte, das Coniferin sehr leicht durch concentrirte Schwefelsäure in den Nadelhölzern nachweisen zu können.

Weitere Unrichtigkeiten finden sich in einer Dissertation von R. MÜLLER⁴⁾. Derselbe erklärt eine kurz vorher von TANGL als Coniferinreaction angesprochene, blaugrüne Färbung verschiedener Holzkörper durch Phenol-Salzsäure für identisch mit der durch das Cyanogen bei Einwirkung von Salzsäure auftretenden Violettfärbung und glaubt das Cyanogen selbst als stickstoffhaltiges Glycosid(!) ansprechen zu müssen, zumal da die pfirsichblüthrothe Farbe, die bei Schwefelsäure-zusatz eintrete, dieselbe sei, welche Proteinstoffe bei Behandlung mit Zucker und Schwefelsäure annehmen(!). Es ist ohne weiteres klar, dass hier Reactionen auf drei ganz verschiedene Körper auf einen und denselben Stoff bezogen werden. Die Ansicht WIGAND's über die Beziehungen des Cyanogens zu den Gerbstoffen wird verworfen, weil der als Zelleninhalt auftretende Gerbstoff sich, wo vorhanden, neben dem in die Membran eingelagerten Cyanogen nachweisen lässt; dass WIGAND

1) Bot. Ztg. 1862, pag. 129.

2) Bot. Ztg. 1863, pag. 413.

3) Journ. f. pract. Chem. 1866, pag. 243.

4) Flora, 1874, pag. 399 und Diss.: Rinde unserer Laubhölzer. Breslau 1875.

schon von letzterem als Inhaltsstoff gesprochen hatte, wusste MÜLLER augenscheinlich nicht.

Aus der Abhandlung von HERRMANN¹⁾ ist zu entnehmen, dass die Vertheilung des Phloridzins in den Geweben mit der des Phloroglucins übereinstimmt.

Eingehendere Untersuchungen veröffentlichte demnächst v. HÖHNEL²⁾, der, wie schon erwähnt, überflüssiger Weise den Namen Cyanogen in Xylophilin umänderte. Die wichtigsten Ergebnisse derselben waren folgende, soweit dieselben, die Vertheilung dieses Körpers betreffend, nicht schon oben Berücksichtigung gefunden haben.

Von Kräutern waren nur *Pilularia globulifera* und *Marsilea quadrifolia* xylophilinreich; im Allgemeinen zeichneten sich durch sehr grossen Gehalt daran Amygdaleen, Ericaceen, Melastomaceen, Myrtaceen, Pomaceen, Ribesiaceen, Salicineen, Violaceen, durch grossen Gehalt Acerineen, Aroideen, Ampelideen, Coniferen, Cupuliferen, Euphorbiaceen, Hydropterideen, Hippocastanaceen, Moreen, Oenothereen und Polygoneen, wahrscheinlich auch Balsamifluren, Hypericaceen, Juglandeem, Palmen, Plataneen, Ternströmiaceen, Tiliaceen und Ulmaceen aus. Als am xylophilinreichsten war *Prunus avium* zu bezeichnen. Aber nicht alle Arten einer Familie verhielten sich immer übereinstimmend, obgleich letzteres das häufigere war: so führte *Evonymus fimbriata* und *E. japonica* viel, *E. europaea* wenig, *E. latifolia* kein Xylophilin. Das Vorkommen dieses Körpers beschränkte sich, obgleich alle früheren Forscher die Violettfärbung auf einen in die Zellwand eingelagerten Stoff bezogen hatten, in lebenden wie todtten Zellen ausschliesslich auf den Inhalt. Derselbe trat also auch beim Absterben nie in die Zellwand ein; in ganz leeren Zellen, wie Holzfasern, Tracheiden und Gefässen, fehlte derselbe. Blattstiele, Blattnerven, Fruchtsiele und Samenschalen zeigten gleichfalls die Reaction. *Prunus avium* enthielt viel Xylophilin selbst im Cambium; *Aesculus Hippocastanum*, ebenso *Betula*, *Tilia*, *Itea*, *Kalmia* spec. etc. keines im Holze; *Gingko*, *Rubus Idaeus*, *Ulmus effusa*, *Viburnum Tinus* weder etwas im Holze, noch im Marke. Zur Darstellung des Xylophilinextractes wurden Zweige von *Prunus avium* verwendet; denn nur Material, welches Ueberschuss daran enthielt, war zur Herstellung desselben brauchbar, da sonst das Xylophilin von der ligninhaltigen Membran hartnäckig festgehalten wurde und erst nach $\frac{3}{4}$ -stündigem Kochen völlig extrahirt war, weshalb sich auch *Aesculus*- und *Salix*-Zweige ungeeignet erwiesen. Dies Xylophilinextract gab aber schon mit Salzsäure allein eine schmutzig violette Reaction, Holzsubstanz war also zur Hervorbringung der Färbung nicht unbedingt erforderlich, bewirkte vielmehr nur eine Verstärkung derselben. Als Schlussresultate

1) Nachweis organ. Verbind. in veget. Geweben. Diss. 1876.

2) l. c., pag. 663.

gab v. HÖHNEL an: 1. Xylophilin bildet mit Salzsäure einen schwach violett gefärbten Körper, der durch längere Einwirkung von Salzsäure zerstört oder in eine andere Verbindung übergeführt wird. 2. Xylophilin bildet mit Holzstoff keine chemische Verbindung, wird aber stark absorbirt und selbst den besten Lösungsmitteln gegenüber festgehalten. Setzt man zu einem in concentrirter Salzsäure liegenden, violett gewordenen Schnitte Anilinsulfat, so entsteht eine Mischfarbe; wäre der Holzstoff durch das überschüssig zugesetzte Xylophilin chemisch gebunden, so könnte keine gelbe Reaction auftreten. 3. Der aus Xylophilin und Salzsäure gebildete Körper wird von verholzten Membranen bei Gegenwart überschüssiger Salzsäure intensiv violett eingelagert. 4. Aus so gefärbten Membranen lässt sich die Salzsäure mit Wasser herausziehen, während Xylophilin darin bleibt und mit Salzsäure dann wie vordem reagirt. Die Abhandlung schliesst mit der Vermuthung, dass das Xylophilin als schwache Base mit Säuren sehr leicht zersetzbare, rothviolett gefärbte Verbindungen eingehen dürfte, die von holzstoffhaltigen Membranen bei Gegenwart überschüssiger Säure mit viel intensiverer Färbung eingelagert würden.

Soweit die vorstehenden Resultate v. HÖHNEL's einer Widerlegung oder Berichtigung bedürfen, seien die diesbezüglichen Erörterungen, falls nicht schon im anatomischen Theile erwähnt, hier im Zusammenhange kurz angeschlossen, denn es hätte zu weit geführt, an den verschiedenen Punkten dieser Arbeit stets hierauf zurückzukommen.

Von Kräutern zeigen *Potentilla*, *Geum*, *Hypericum*, *Polygonum* spec. und viele andere starke Reaction, nicht so indessen Ampelideen, Aroideen und Oenothereen; *Prunus avium* enthält zwar sehr viel Phloroglucin, aber andere Rosaceen, *Aesculus* und *Platanus* spec. gaben jener Pflanze nichts nach; die *Salices* sind im Allgemeinen etwas ärmer daran. *Evonymus latifolia* wies beträchtlichen Phloroglucingehalt auf, *E. europaea* weniger, *E. fimbriata* und *japonica* waren leider nicht zu erhalten. Wieweit innerhalb einer und derselben Gattung ein abweichendes Verhalten in Bezug auf das Vorkommen von Phloroglucin constatirt werden konnte, ist bereits eingehend erörtert. Mit dem Eintrocknen des Zellsaftes in absterbenden Zellen tritt, wie gezeigt wurde, das Phloroglucin in die Membran über, ist also im abgestorbenen Korke und in beim herbstlichen Laubfalle abgeworfenen Blättern in der Zellwand, sonst allerdings stets als Inhalt nachzuweisen. In Gefässen kommt Phloroglucin sehr selten vor, kaum häufiger in Holzfasern, nicht so selten indessen in den Tracheiden des Coniferenholzes (*Chamaecyparis Nutkaensis*, *Larix sibirica*). Was die morphologische Verbreitung anlangt, so kann es überall vorhanden sein. Im Cambium pflegt nur der Markstrahltheil zu reagiren, bei *Prunus avium* nicht stärker wie bei anderen Rosaceen, Hippocastanaceen und Platanaceen. *Aesculus*, *Betula*, *Gingko*, *Tilia*, *Ulmus* und *Viburnum Tinus* enthalten

sehr wohl im Holze Phloroglucin, letztere Pflanze nicht wenig auch im Marke, *Ulmus* dagegen hier keins und *Gingko* nur sehr geringe Mengen. Aus *Aesculus*-Zweigen lässt sich unschwer ein Extract gewinnen, das mit Vanillin-Salzsäure reagirt. Dass Holzsubstanz zur Violettfärbung nicht nöthig sei, ist nur insofern richtig, als es dazu einzig des Vanillins bedarf; das Xylophilinextract reagirt schon mit Salzsäure allein schwach, weil es eben Vanillin enthält. Betreffs der Schlussresultate ist zu bemerken ad 1, dass das Phloroglucin mit Salzsäure an sich keinen gefärbten Körper geben kann, wodurch die vermeintliche Zerstörung oder Umwandlung desselben bei längerer Einwirkung der Säure hinfällig wird; ad 2, dass es sehr wohl mit einem integrirenden Bestandtheile des Holzstoffes, dem Vanillin, eine chemische Verbindung eingeht, von einem blossen „Festhalten“ also nicht die Rede sein kann, und dass die Mischfarbe bei Zusatz von Anilinsulfat ganz natürlich ist, denn letzteres reagirt bei Gegenwart von Salzsäure mit dem Coniferin, Phloroglucin aber mit dem Vanillin der Holzsubstanz; ad 3 und 4, dass das aus Phloroglucin und Vanillin entstandene Phloroglucin-Vanillein an sich ein farbloser Körper ist, der erst durch freie Salzsäure violett wird; wäscht man also die Säure aus, so verblasst die Färbung, giebt man neue hinzu, so verstärkt sie sich wieder. Die Unhaltbarkeit der zum Schlusse noch angefügten Vermuthung v. HÖHNEL's ergibt sich aus dem Vorstehenden von selbst. Die wesentlichen Unterschiede in Bezug auf den Phloroglucingehalt einzelner Pflanzen beschränken sich auf folgende. Es enthielten von diesem Körper nach:

	V. HÖHNEL	WAAGE
<i>Coffea arabica</i>	kein	wenig
<i>Evonymus latifolia</i>	„	ziemlich viel
<i>Deutzia gracilis</i>	„	wenig
<i>Rhus typhina</i>	„	viel
<i>Robinia Pseud-Acacia</i>	„	wenig
<i>Rosa canina</i>	„	viel
<i>Sambucus nigra</i>	„	wenig
<i>Ulmaria pentapetala</i>	„	„
<i>Myricaria germanica</i>	wenig	ziemlich viel
<i>Fraxinus excelsior</i>	mittel	kein
<i>Ligustrum vulgare</i>	„	„

Die Untersuchungen über diesen Körper traten in ein neues Stadium, als WESELSKY¹⁾ die Reaction mit Anilin- oder Toluidinnitrat und Alkalinitrit aufgefunden hatte. v. WEINZIERL²⁾ benutzte dieselbe

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1876, Heft 3.

2) Oesterr. bot. Zeitschr. 1876, pag. 285. Diese Arbeit erschien kurz vor derjenigen v. HÖHNEL's; aus Zweckmässigkeitsgründen wurde sie hier der vorigen nachgestellt.

alsbald, um die Verbreitung des Phloroglucins an einer grösseren Anzahl Pflanzen zu ermitteln. Nicht überall aber waren die Resultate desselben erfolgreich. *Abies pectinata*, *Juniperus communis*, *Larix decidua*, *Pinus silvestris* und *Platanus occidentalis* wurden als phloroglucinfrei angegeben, Pflanzen, in denen sich sehr beträchtliche Mengen davon schon durch Betupfen mit Salzsäure nachweisen liessen, was für die Abietineen bereits von LINDT¹⁾ gerügt wurde. Das des Weiteren behauptete Vorkommen von Phloroglucin in den Zellwänden der Gefässe und Holzfasern erscheint mindestens noch sehr unsicher und dürfte meist auf Uebertritt des Reactionsproductes der Inhalte angrenzender Holzparenchymzellen zurückzuführen sein; dagegen ist richtig, dass in Ausnahmefällen dieser Körper als Inhaltsstoff in Gefässen und Fasern vorkommt. Die Annahme, dass das Phellogen der Bildungsort und Ausgangspunkt der Wanderung des Phloroglucins nach der Knospe(!) sei, ist ebenso unbegründet wie unwahrscheinlich.

WIESNER²⁾ zeigte sodann, dass das Xylophilinextract v. HÖHNEL's wesentlich phloroglucinhaltig sei. Derselbe fand, dass nur das freie Phloroglucin mit Salzsäure auf Holzsubstanz reagirt, sowie, dass Brenzcatechin und Resorcin ähnliche, aber viel schwächere und mehr blauviolette Färbungen hervorrufen. Dem Einwurfe WIESNER's, dass die durch v. HÖHNEL als xylophilinhaltig bezeichneten Pflanzen theils solche seien, die Phloroglucin, theils solche, die Brenzcatechin enthielten, kann in dieser allgemeinen Form nicht zugestimmt werden. Dass sich in gewissen Pflanzen neben Phloroglucin auch Brenzcatechin findet, ist eine andere Frage. Wieweit letzteres den Ton der rothen bis violetten Färbung als dritter Stoff beeinflusst, bleibt noch zu untersuchen.

GAUNERSDORFER³⁾ berührte die Violettfärbung nur nebensächlich.

Chemisch fand diese Reaction erst ihre genauere Erklärung durch SINGER⁴⁾, welcher das Vanillin als ständig in der Holzsubstanz vorhanden und als Ursache der Violettfärbung erkannte. Den Grund der gegen das makrochemisch ziegelrothe Reactionsproduct mit reinem Vanillin sehr in's Violette gehenden Farbe glaubte auch er in dritten Stoffen suchen zu müssen.

TEMME⁵⁾ gab an, dass Gummi sich oft mit Phloroglucin-Salzsäure schwach violett färbte. Vielleicht dürfte man hieraus auf einen geringen Vanillingehalt des Gummis schliessen; auch Phloroglucin kommt darin in kleinen Mengen vor, wie die mit Salzsäure allein nicht selten auftretende Färbung beweist (Pruneen). Letzteres erscheint, als mechanisch

1) Zeitschr. f. wissenschaftl. Mikroskopie. 1885, pag. 495.

2) Sitzungsber. d. Wiener Akad., Bd. 77, I, 1878, pag. 60.

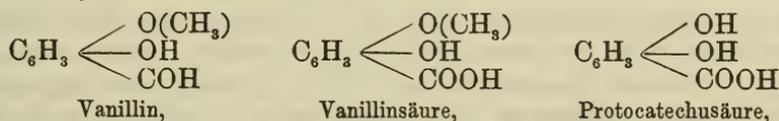
3) Sitzungsber. d. Wiener Akad., Bd. 85, I, 1882, pag. 9.

4) Sitzungsber. d. Wiener Akad., Bd. 85, I, 1882, pag. 345.

5) Landwirthschaftl. Jahrb., 1885, pag. 466.

beigemischt betrachtet, ganz erklärlich, da nach den Untersuchungen von FRANK¹⁾ und PRILLIEUX²⁾ das Gummi aus den Inhaltsstoffen der Holzparenchymzellen hervorgeht.

LINDT (l. c.) endlich führte den Phloroglucinnachweis mit Vanillin-Salzsäure ein. Anscheinend unbekannt mit den „Sätzen“ WIGAND's suchte derselbe gewisse Beziehungen zwischen dem Vorkommen von Phloroglucin und dem Auftreten der Rothfärbung zu erweisen und sprach die Vermuthung aus, dass letztere in vielen Fällen als Reactions-product gewisser aus Gerbsäuren entstandener Umwandlungsproducte auf Phloroglucin zu betrachten wäre, wie wir ein solches in dem Phloroglucin-Vanillein besäßen. Zur Unterstützung dieser Annahme erinnerte derselbe daran, wie nahe das Vanillin als Methylprotocatechusäurealdehyd der Protocatechusäure steht:



welche als Spaltungsproduct vieler Gerbsäuren bekannt ist.

Analogie mit den Gerbstoffen.

Sämmtliche zur Ermittlung der Verbreitung des Phloroglucins herangezogenen Pflanzen wurden auch auf Gerbstoffgehalt untersucht. Zu diesem Zwecke waren die betreffenden angeschnittenen Pflanzentheile 8—10 Tage in concentrirter, zunächst erwärmter, Kaliumdichromatlösung liegen gelassen und dann abgewaschen. Für den verfolgten Zweck war es gleichgiltig, was für gerbstoffartige Körper im Besonderen damit gefällt wurden, nur musste der Niederschlag unlöslich am Orte der Entstehung verbleiben, und Phloroglucin durfte nicht mitgefällt werden. Da letzteres bei der Behandlung mit Methylenblau, wie eingangs gezeigt worden, der Fall war, die anderen bekannten Gerbstoffreagentien das Kaliumdichromat an Werth keinesfalls erreichten, und dieser Körper überdies zumeist von den Gerbstoffautoren benutzt wurde, so konnte auch hier von der Heranziehung mehrerer Reagentien, wie NICKEL vorgeschlagen hatte, Abstand genommen und das braune Reactionsproduct mit Kaliumdichromat als „Gerbstoffe“ betrachtet werden. Wo zu besonderen Zwecken die Anwendung eines Eisensalzes wünschenswerth erschien, wurde eine Lösung von wasserfreiem Eisenchlorid in absolutem Aether verwendet, oder die Fällung geschah mit Kupferacetat, worauf der schwach tingirte Niederschlag mit Ferriacetat umgefärbt wurde (MOLL-KLERCKER).

Es würde zu weit führen, auch nur kurz über das Vorkommen

1) PRINGSHEIM's Jahrb., Bd. V, pag. 25.

2) Ann. des sc. nat. 6 sér. Bot. T. 1, pag. 176.

von Gerbstoffen in dem untersuchten, umfangreichen Materiale zu berichten. Die Untersuchungen von KRAUS und anderen, oft Werke jahrelanger Arbeit, waren nicht im Stande, das Dunkel zu lichten, welches über dem Bildungsprocesse und der physiologischen Function der Gerbstoffe lagerte, und so erschien es um so berechtigter, hier die Aufstellung analoger Beziehungen zwischen diesen und dem Phloroglucin zu versuchen, in der Hoffnung, dass sich daraus neue Gesichtspunkte ergeben möchten, um dem Verständnisse der Trioxybenzole und ihrer Derivate als Pflanzenstoffe auf den Grund zu kommen.

Wir können uns nicht der Meinung NICKEL's¹⁾ anschliessen, dass der Begriff des Gerbstoffes durch den oxyaromatischer Verbindungen ersetzt werden müsse, schon aus dem Grunde, weil das Phloroglucin, welches uns hier besonders interessirt, doch auch ein solcher Körper ist, sich gegen Reagentien aber, mit Ausnahme des Methylenblaus, grundverschieden von jenen Verbindungen verhält, welche man vorläufig als Gerbstoffe zusammenfasst. Rein botanisch allerdings scheint eine derartige Auffassung eher gerechtfertigt. Zunächst ist die Vertheilung des Phloroglucins im Pflanzenkörper derjenigen der Gerbstoffe völlig entsprechend. Ueberall wo Phloroglucin nachgewiesen werden kann und zwar in denselben Zellen tritt auch Gerbstoffreaction auf, nicht aber umgekehrt, und so enthalten viele Zellen Gerbstoffe, ohne dass Phloroglucin zugegen ist. Wo aber die Gerbstoffreaction einigermaßen kräftig auftritt, ist stets auch Phloroglucin vorhanden. Selbst in den Gerbstoffblasen kann man letzteres nachweisen. Auch die Reactionsstärke eines jeden dieser beiden Körper pflegt sich bezüglich ihrer in der Pflanze vorhandenen Menge in obigem Sinne zu entsprechen, doch sind Ausnahmen beobachtet; so erscheint *Vicia Faba* sehr gerbstoffreich, aber nur phloroglucinarm. Das Vorkommen von Gerbstoffen in Gefässen, Siebröhren und prosenchymatischen Fasern ist ebenso selten wie das von Phloroglucin, beide Körper verschwinden für gewöhnlich mit der Längsausbildung dieser Elemente.

Nächst der Vertheilung ist es Ort und Art der Bildung, die hier in den Bereich unserer Erörterungen zu ziehen sind. Konnten wir bei jener eine vollkommene Uebereinstimmung zwischen Phloroglucin und Gerbstoffen feststellen, so ist dies hier nur mehr theilweise der Fall. Vor Allem lässt sich eine primäre, an das Licht gebundene Phloroglucinbildung im Sinne von KRAUS für Gerbstoffe nicht erweisen. Isolirte Blätter vermehren nicht im Lichte ihren Phloroglucingehalt, panachirte sind nicht ärmer daran als rein grüne, und wo nur eine Leitung und Umwandlung von Kohlenhydraten in oben ausgeführter Weise stattfindet, kann Phloroglucin gebildet werden. Eine Wanderung dieses Körpers findet nur in beschränktem Maasse statt.

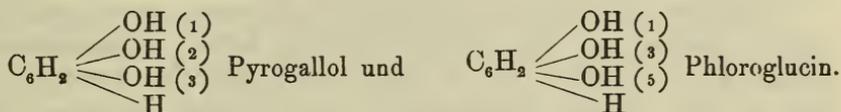
1) Naturwissenschaftl. Wochenschr., 1889, pag. 309.

Während diese Thatsachen mit den von KRAUS für Gerbstoffe angeführten in Widerspruch stehen, stimmen andere damit genau überein. So hängt das Auftreten von Phloroglucin nicht direct vom Assimilationsprocesse ab, eine Verwendung als plastischer Bau- oder Reservestoff findet nicht statt, daher auch keine Rückleitung aus den Blättern beim herbstlichen Laubfalle, wohl aber beim Keimen phloroglucinhaltiger Samen eine Vergrösserung der Menge desselben. Die Art und Weise der Entstehung des Phloroglucins, wie sie oben zu erklären versucht wurde, stimmt mit der bereits erwähnten Hypothese von BÜSGEN über die Bildung von Gerbstoffen überein; letztere ermangelte indessen theoretisch-chemischer Begründung.

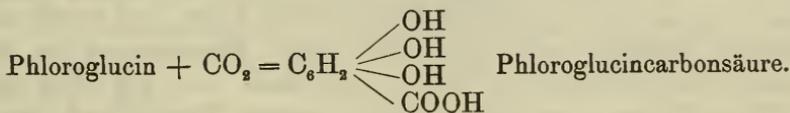
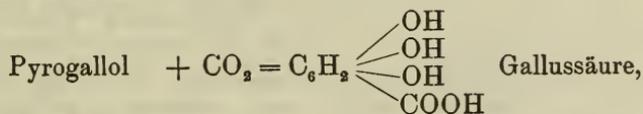
Endlich finden sich auch in der Function dieser Körper Analogien. Phloroglucin wie Tannin und die übrigen Gerbstoffe sind als Nebenproducte des Stoffwechsels zu betrachten, ohne jedoch ausschliesslich Excrete zu sein. Dies ist allerdings der Fall in den jährlich abgeworfenen Gewebetheilen der Pflanze, mit denen, wie wir gesehen haben, andauernd grosse Mengen beider für die Pflanze verloren gehen. Ein anderer, wenn auch geringerer Theil derselben ist aber weiterer Umwandlung sehr wohl fähig.

Ueberblicken wir am Schlusse noch die hierbei in's Gewicht fallenden chemischen Thatsachen, so ergiebt sich folgender Reactionsverlauf als in der Pflanze möglich:

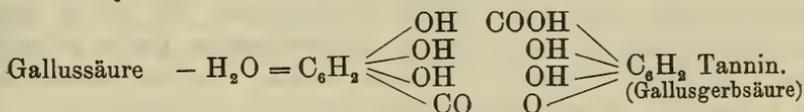
Aus Zucker $C_6H_{12}O_6$ wird durch Wasserabspaltung Stärke $C_6H_{10}O_5$ gebildet; durch weiteren Wasseraustritt entstehen als Nebenproducte:

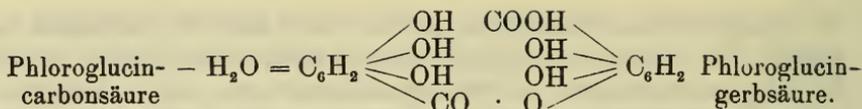


Ein Theil davon geht durch die in statu nascendi vorhandene Kohlensäure über in:



Inzwischen verläuft die Wasserabspaltung noch weiter, und es entsteht aus je 2 Molecülen dieser Säuren:





Andere Gerbstoffe dürften gleichfalls durch Wasseraustritt entstanden gedacht werden können. Alle diese ätherartigen Anhydride sind dann einer Oxydation fähig, wobei man zu Phlobaphenen, Gerbrothen, beziehentlich Phlorotanninrothen gelangt.

Pflanzenphysiologisches Institut d. Kgl. landwirthschaftl. Hochschule zu Berlin.

29. B. Frank: Ueber Assimilation von Stickstoff aus der Luft durch *Robinia Pseudacacia*.

Eingegangen am 23. October 1890.

Nachdem von einigen krautartigen Papilionaceen experimentell bewiesen worden ist, dass sie die Fähigkeit haben, atmosphärischen Stickstoff zu assimiliren und es immer wahrscheinlicher geworden ist, dass in dieser ganzen Pflanzenfamilie jene Fähigkeit besonders hoch entwickelt ist, so lag es nahe, auch einen Vertreter der Holzpflanzen, die *Robinia Pseudacacia*, darauf hin zu untersuchen.

Wie wir jetzt wissen, ist die ausserordentlich energische Stickstoffassimilation bei der Lupine, bei der Erbse und einigen anderen bis jetzt geprüften landwirthschaftlichen Culturpflanzen die Folge einer Symbiose mit einem Spaltpilze, welche ihren nächsten Ausdruck in dem Auftreten der bekannten Wurzelknöllchen findet, und welche diese Pflanzen befähigt, sogar von ihrer ersten Entwicklung an ihren ganzen Stickstoffbedarf der Luft zu entnehmen, also auf völlig stickstoffreiem Boden zu wachsen und eine normale Stickstoffproduction zu liefern. Da nun jene Pilzsymbiose thatsächlich über die ganze Familie der Papilionaceen verbreitet ist, so ist es von vornherein schon wahrscheinlich, dass auch andere solche Papilionaceen, die wir an ihren natürlichen Standorten auf leichtem, stickstoffarmem Boden gedeihen sehen, die gleiche Eigenschaft besitzen werden. Zu den letzteren gehört bekanntlich *Robinia Pseudacacia*.

- Heft 4 (S. 119—148) ausgegeben am 21. Mai 1890.
 Heft 5 (S. 149—174) ausgegeben am 23. Juni 1890.
 Heft 6 (S. 175—194) ausgegeben am 21. Juli 1890.
 Heft 7 (S. 195—224) ausgegeben am 22. August 1890.
 Heft 8 (S. 225—310) ausgegeben am 26. November 1890.
 Heft 9 (S. 311—342) ausgegeben am 21. December 1890.
 Heft 10 (S. 343—384) ausgegeben am 28. Januar 1891.
 Generalversammlungsheft (Erste Abtheilung) S. (1)—(100) ausgegeben am
 29. December 1890.
 Generalversammlungsheft (Zweite Abtheilung) S. (101)—(266) ausgegeben am
 12. März 1891.

Berichtigungen.

- Seite 2, Zeile 21 von unten lies *Rumex olympicus* statt *Plumex olympiacus*.
 „ 62, „ 4 „ oben lies Geheimrath KÜHNE statt Gebr. KÜHNE.
 „ 65, „ 11 „ „ „ SCHMIDT und HAENSCH statt MÜLLER und HENSCH.
 „ 67 beziehen sich in der Tabelle nnter dem 11. December die Worte „in
 Wasser“ nur auf die erste Columne, die Worte „in 15-procentiger Salpeter-
 lösung“ auf die vier folgenden Columnen.
 „ 69, Zeile 5 von unten ist nach dem Worte „Fehler“ ein Punkt zu setzen.
 Der folgende Satz soll beginnen: „Diese Strecke,“
 „ 71, Zeile 9 von oben lies 33,3 statt 3,33
 „ 72, „ 18 „ „ „ „ Culturegefäße statt Culturegelasse.
 „ 75, „ 9 „ „ „ „ 10^h 32 V. statt 19^h 32 V.
 „ 75, „ 22 „ „ „ „ bei Nr. 1—5 statt bei 1—5°.
 „ 75, „ 24 „ „ „ „ bei Nr. 6 statt bei 0°.
 Die letztgenannten Nummern beziehen sich auf die Tabelle auf S. 74.
 „ 76, Anm. lies „a. a. O., S. 524“ statt „a. a. O., S. 324“.
 „ 77—81 ist in sämmtlichen Tabellen in der dritten Columne unter „Zuwachs
 auf 1 Stunde red.“ das Zeichen *mm* zu streichen. Die Zahlen dieser Columne
 sind nicht Millimeter, sondern entsprechen Theilstrichen des Ocularmikro-
 meters, deren Grösse für jede Tabelle besonders bemerkt ist.
 „ 78, Zeile 4 nach der Tabelle ist hinter „durchschnittlichen“ einzuschalten „stünd-
 lichen“.
 „ 78 muss in der unteren Tabelle in der Columne Zuwachs auf 1 Std. red. die
 zweite Zahl von unten 35,6 statt 53,6 heissen.
 „ 83 in Tab. III, 2. Aug. unter 11^h 42 Zuwachs pro 1 Std. lies 23,9 statt 29,3.
 „ 83 in Tab. V, 6. Aug. Zeit in der dritten Columne lies 1^h 14 statt 1^h 44.
 „ 140 ist in Erklärung der Abbildungen für Fig. 10a zu setzen: „Obere Stipel-
 epidermis von *Larrea* nach Behandlung mit Kalilauge“. Für Fig. 10b
 „Untere Stipelepidermis von *Larrea* . . .“ Statt „Fig. 11b. Die untere
 desgl.“ ist zu setzen: „Fig. 11. Drüsenhaar von dem Blatte von *Escal-
 lonia resinosa*.“
 „ 155, Zeile 15 von oben lies „prosenchymatisches“ statt „drosenchymatisches“.
 „ 162, „ 9 von unten lies „*Senecio orientalis*“ statt „*Senecio orientale*“.
 „ 162, „ 7 „ „ „ „ „*Martynia*“ statt „*Martinia*“.
 „ 196, „ 18 „ „ „ „ „Lösung der Wachsthumsfrage“ statt „Lösung des
 Wachsthums“.

Seite 238,	Zeile 14	von unten	lies	1 <i>qdm</i>	statt	1 <i>qm</i> .
" 240,	" 14	" "	"	6CO ₂	"	6CO ₆ .
" 241,	" 18	" oben	"	5,80	"	5,08.
" 241,	" 7	" unten	"	4,50	"	4,05.
" 242,	" 9	" oben	"	3,20	"	3,02.
" 242,	" 16	" "	"	0,069	"	0,969.
" 263,	" 10	" "	"	<i>Impatiens Balsamina</i>	statt	<i>Balsamine</i> .
" 378,	" 9	" unten	"	1887	statt	1889.
" 382,	" 13	" oben	"	„nicht keulenförmige“	statt	„keulenförmige“.
" 383,	" 2	" unten	"	„identischen“	statt	„authentischen“.

Auf Tafel XX sind bei Fig III die Buchstaben *c* und *a* verwechselt.

Fig. IIIc muss heissen Fig. IIIa,

Fig. IIIa " " Fig. IIIc.



ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

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

Jahr/Year: 1890

Band/Volume: [8](#)

Autor(en)/Author(s): Waage Th.

Artikel/Article: [Ueber das Vorkommen und die Rolle des Phloroglucins in der Pflanze 250-292](#)