© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;

Weitere Mittheilungen über die Bedeutung der Gerbsäure für den Stoffwechsel in der Pflanze

von

H. Moeller.

(Vorgetragen in der Sitzung am 2. Nov. 1887).

Vor wenigen Monaten hatte ich Gelegenheit, über das Vorkommen und die Bedeutung der Gerbsäure im Stoffwechsel der Pflanzen die Resultate einer Voruntersuchung mittheilen und dabei die Hoffnung aussprechen zu können, dass es mir baldigst gelingen würde, die chemischen und physiologischen Beweise für die von mir aufgestellte Ansicht zu bringen, dass die Gerbsäure als Bestandtheil eines Glycosides für den Stoffwechsel der Pflanzen von der allergrössten Bedeutung sei. Die inzwischen angestellten Versuche scheinen mir in dieser Sache bereits so beachtenswerthe Resultate ergeben zu haben, dass ich dieselben hier mittheilen will. Zum Verständniss der einschlägigen Untersuchungen, wie der vorhergehenden Fragestellungen ist es indessen durchaus nothwendig, einerseits aus meiner vorhergehenden Mittheilung manches zu wiederholen, wie auch andererseits eine übersichtliche Beurtheilung des behandelten Themas nach früheren Untersuchungen und Theorien, chemischer wie physiologischer Natur, vorhergehen zu lassen, d. h. die historische Entwickelung des Gegenstandes meiner Untersuchung kritisch festzustellen.

Die in bestimmten Pflanzen, bezw. in gewissen Theilen derselben vorkommenden sogenannten Gerbstoffe haben schon von jeher das Interesse der Chemiker in Anspruch ge-

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;

nommen, insofern es sich dabei um die Reindarstellung des für die Technik so wichtigen Stoffes der Gerbsäure im engeren Sinne handelte, um ihre Gewinnung aus den betreffenden Pflanzen, ihre Trennung von anderen verwandten, technisch aber nicht brauchbaren und die Feststellung ihres chemischen Aufbaues, ihrer Constitution. Ein Umstand, der für ihre Auffindung in den Pflanzen und bei der Reindarstellung dieser Gerbsäure sehr fördernd war, bestand in der ausserordentlich in die Augen fallenden Reaction derselben mit den Eisenoxydsalzen, die wir ja bei der Gallustinte täglich vor Augen haben. Weitere Veranlassung zur näheren Untersuchung gab ausserdem die pharmacognostische Bedeutung der Gerbsäure, die seit ihrer Entdeckung als wichtiges Arzneimittel galt und es noch heute ist. Weshalb die auf Reindarstellung und Erkennung ihrer Zusammensetzung gerichteten Untersuchungen trotz des Alters in der Reihe chemischer Forschungen zu so wenig befriedigendem Resultate bis heute führten, lässt sich nur an der Hand dieser Untersuchungen selbst zeigen. Als Material zur Gewinnung der Gerbsäure im ursprünglichen Sinne dienen die Eichengallen, Auswüchse, welche durch den Stich der Gallwespen auf den Eichenblättern entstehen. Diese Gallen sind schon von Alters her verwandt worden, worüber eine historische Übersicht bei Flückiger[1]) nachzulesen ist. Aus diesen Gallen stellte zuerst der französische Chemiker Pelouze[2]) nach einer Methode, wie sie im wesentlichen noch heute angewendet wird, das gerbende Princip derselben, die eigentliche Gerbsäure, das Tannin, dar, indem die Gallen mit Äther und Wasser behandelt wurden, wobei eine untere schwere, syrupartige Schicht von Wasser mit Äther den Gerbstoff ziemlich rein gelöst enthält, während in der leichten darüber stehenden Flüssigkeit hauptsächlich andere Körper gelöst sind. Die syrupöse Flüssigkeit wird dann durch weitere Behandlung mit Äther noch mehr gereinigt. Pelouze sagt darüber[3]): „Nach den anderen Methoden wird

---

1) Flückiger, Pharmacognosie d. Pflanzenreiches 2. Aufl. p. 245 ff.

2) Pelouze, Abhandl. über d. Gerbestoff u. d. Gallussäuren. Ann. d. Pharmacie X p. 145 ff.

3) l. c. p. 147.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;

„er durch die Mittel, welche zu seiner Darstellung dienen, „im Gegentheil mehr oder weniger stark verändert, denn es „giebt vielleicht keinen Körper, welcher mit einer so grossen „Leichtigkeit wie der Gerbstoff durch beinahe jeden Körper, „mit dem man ihn zusammenbringt, Veränderungen ausge- „setzt ist. In den Pflanzen und Pflanzenstoffen ist er ferner „stets von färbenden Materien begleitet, deren Trennung, so- „bald er einmal mit denselben in eine Auflösung getreten ist, „beinahe unmöglich ist. Das angegebene Verfahren ist frei „von diesen Nachtheilen, denn er wird darnach ohne Anwen- „dung einer Säure oder eines Alkalis, er wird erhalten, ohne „dass in seine Auflösung fremde Stoffe sich mischen können."

Diese Darstellungsmethode trug nun zwar der leichten Zersetzbarkeit der Gerbsäure im weitesten Grade Rechnung, führte aber trotzdem nicht zum Resultat, denn für den nach dieser Methode dargestellten Stoff lieferten die Elementaranalysen keineswegs übereinstimmende Resultate, und in Betreff der Constitution fehlte es überhaupt noch an einer annehmbaren Ansicht. Da veröffentlichte Strecker[1]) 1854 eine sehr umfassende Arbeit über die Gerbsäure, in der er sie für ein Glycosid erklärt, auf Grund der durch seine Untersuchung bestätigten Zersetzung der Gerbsäure in Glykose und Gallussäure unter Einwirkung von verdünnter Säure oder Alkali in der Wärme. Dementsprechend erklärte er es für wahrscheinlich, dass alle Gerbsäuren als Glykoside aufzufassen sein. Im Anschluss an Strecker hält Hlasiwetz[2]) es bei der verschieden leichten Spaltbarkeit der einzelnen Gerbsäuren für sehr wahrscheinlich, dass als das eine Spaltungsprodukt nicht immer Glykose als solche vorhanden sei, sondern vielleicht auch andere Kohlehydrate, wie Dextrin und Gummiarten, welche erst im secundären Processe die Glykose lieferten. Schiff[3]) stellte dann 1871 synthetisch durch Oxydation der Gallussäure mit Arsensäure oder Phosphoroxychlorid eine Digallussäure dar, welche sämmtliche Reactionen, Löslich-

---

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 90 p. 328 ff.
2) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 143 p. 290 ff.
3) Ber. d. Deutsch. chem. Gesellsch. IV p. 231.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;

keitsverhältnisse, physikalische Eigenschaften, Geschmack u. s. w. der Gerbsäure zeigen sollte; dabei aber ganz zuckerfrei ist. Sonach bezeichnet er die Constitution der Gerbsäure als alkoholisches Anhydrid der Gallussäure, wahrscheinlich als Digallussäure. Er sagt in dieser Arbeit wörtlich: „Es ist offenbar, dass die „rohe Gerbsäure Glykose enthält, und dass diese nicht als „blosser Gemengtheil in ihr vorhanden ist. Es ist Thatsache, „dass der Zuckergehalt von verschiedenen Forschern sehr „wechselnd gefunden wurde, und dass man denselben durch „geeignete Reinigungsverfahren auf nur wenige Procente „reduciren kann, ohne dass die Gerbsäure nur im Geringsten „veränderte Reactionen zeigte. Während die Einen die Gerb-„säure als Glykosid ansprechen, glauben sich die Anderen „vollkommen berechtigt, ihre Glykosidnatur zu leugnen, und „es bleibt uns immer die schon seit langer Zeit aufgeworfene „und noch nicht beantwortete Frage: Welches ist die Natur „und die Constitution der Gerbsäure?“ Und an anderer Stelle: „Die in den Gerbsäure gebenden Pflanzen enthaltene „Verbindung ist wahrscheinlich ein sehr leicht zersetzbares „Glykosid einer Polygallussäure, vielleicht von der von „Strecker vorgeschlagenen Zusammensetzung. Die am „wenigsten gereinigte Gerbsäure wäre hiernach „die reinste.“ Man ist grösstentheils dem Vorschlage Schiff's gefolgt, die chemisch reine Digallussäure als Gerbsäure im engeren Sinne zu bezeichnen, den aus den Pflanzen zu gewinnenden nicht einheitlich zusammengesetzten Stoff Tannin zu benennen, und versteht darunter ein Gemenge von Digallussäure und eines Gallussäureglykosides unbekannter Zusammensetzung im wechselnden Verhältniss.

Es war vorauszusetzen, dass die Gerbsäure der Eichengallen und die der Eichenrinden dieselbe wäre. Das ist aber, wie den Chemikern schon lange bekannt ist, nicht der Fall; und, da die Gerbsäure der Eichenrinde wegen der Verwendung als Gerbmaterial grosse Bedeutung hat, so ist es selbstverständlich, dass die chemischen Untersuchungen sich schon zeitig auf diesen Gerbstoff richteten. Doch ist, um mich kurz zu fassen, über die Constitution desselben noch nichts sicheres bekannt. Auch hier haben wir das ständige Vorkommen von Glykose neben dem betreffenden Gerbstoff, wie

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;

die sich sonst wiedersprechenden Forscher[1]) anerkennen; und desshalb bemerkt der eine, dass es Sache der Übereinkunft sei, ob man den Eichenrindengerbstoff zu den Glykosiden zählen wolle, oder nicht. Böttinger[2]) hat neuerdings eine Arbeit über die Constitution der Eichenrindengerbsäure veröffentlicht, an deren Schlusse er sagt: „Die vorstehende Unter„suchung giebt die Eichenholzgerbsäure in der Zusammen„setzung als Digallussäuremethyläther zu erkennen; sie zeigt „aber, dass ihre Constitution ganz verschieden sein muss von „der des Tannins, welches sich wesentlich anders gegen „Brom, gegen Alkalien und gegen Schimmel verhält. Doch „lässt sich über die Constitution der Eichenholzgerbsäure zur „Zeit nichts Bestimmteres aussagen.“ Ich schliesse hier die Ansicht Etti's[3]) an, „dass die Gerbsäuren der Eichenrinde, „wie auch das Tannin, am allerwenigsten verdienen, aufge„fasst zu werden als Digallussäuren.“ Von den beiden am besten studirten Gerbsäuren ist also bei der einen über ihre Constitution wenigstens eine wohlbegründete Ansicht vorhanden, bei der anderen nicht. Dagegen ist die Deutung ihrer steten Vereinigung mit Zucker bei beiden noch ganz unklar.

Was die Eintheilung der bis jetzt bekannten Gerbsäuren betrifft, so ist hier eine verwirrende Nomenclatur in Aufnahme gekommen, in so fern einige nach ihren näheren chemischen Bestandtheilen, wie Gallusgerbsäure, andere nach der betreffenden Pflanze, wie Eichengerbsäure benannt werden. Von den Eintheilungsprincipien ist das nach der Reaction mit Eisenoxydsalzen in eisenbläuende und eisengrünende nicht ohne Weiteres als unrichtig zu verwerfen. Es ist allerdings schon wiederholt[4]) nachgewiesen und betont worden, dass diese Reaction nicht zuverlässig ist, dass z. B. die eisenbläuende Galläpfelgerbsäure Eisenoxydsalze grün fällt, wenn Säure zugesetzt wird, eisengrünende Gerbsäuren blau färben bei Zu-

---

1) Etti u. Böttinger in den Ber. d. deutsch. chem. Ges. XIV p. 1828 u. 2391.

2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XX p. 761.

3) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. XVII. p. 1823.

4) conf. Fehling, Handwörterbuch d. Chemie u. Ebermayer, Physiol. Chem. d. Pflanz. p. 408.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;

satz von Alkali. Ich selbst fand das bei wiederholten Versuchen bestätigt.

Aber die einzige wissenschaftlich zulässige Eintheilungsgrundlage der Gerbstoffe ist doch die nach ihren Bestandtheilen, oder vielmehr, da wir dieselben ja nicht sicher kennen, nach den Zersetzungsprodukten bei der trockenen Destillation. Die eine Klasse derselben liefert nämlich Pyrogallussäure, dazu gehören die Gerbsäuren der Galläpfel, des Sumach, des Thees u. s. w., welche meistens blau färben, während die andere grün färbende, weit zahlreichere Klasse als Zersetzungsprodukt Brenzkatechin liefert.

Damit wäre im Allgemeinen vorbehältlich einiger später zu erwähnender Ansichten und Versuche der chemische Rückblick über die vorliegende Frage erledigt und es ist dann die Uebersicht botanischer Forschungen über diesen Gegenstand zu geben. Ist nun einerseits die Pflanzenphysiologie gegenüber der Chemie eine noch sehr junge Wissenschaft, und besonders der chemische Theil derselben noch verhältnissmässig wenig bearbeitet, so mussten andererseits doch auch die wenig günstigen Resultate rein chemischer Forschung auf diese Richtung wissenschaftlicher Untersuchung einen gewissen Rückschlag ausüben, und es ist daher leicht erklärlich, dass die Arbeiten der Botaniker uud Pflanzenphysiologen in Betreff dieses Gegenstandes lediglich einer topographisch-anatomischen oder entwicklungsgeschichtlichen Richtung angehören. Zuerst machte Wiegand[1]) darauf aufmerksam, dass der Gerbstoff in vielen Pflanzen und unter Umständen in bestimmten Pflanzentheilen einerseits periodisch mit Entwickelung und Jahreszeit, andererseits im Verhältniss mit der vorhandenen Stärke wächselnd vorkäme; „bei vielen „Bäumen wäre z. B. der Embryo gerbstofffrei, amylumhaltig; „die Keimpflanze gerbstoffhaltig, amylumfrei; der junge Spross „in der ersten Anlage gerbstoffhaltig, amylumfrei; der junge „Spross während der Entwickelung im Frühjahr gerbstoff-„haltig, amylumfrei; der junge Spross nach beendigtem „Längenwachsthum gerbstofffrei (arm), amylumhaltig (reich)". Wiegand schliesst, dass der Gerbstoff, ein Glied in der

1) Wiegand. Bot. Zeit. 1862 p. 121 u. 122.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;

Reihe der Kohlehydrate, im Gegensatz zu der Stärke als Reservestoff bei den Umbildungen direkt verwendet wird. Gegen Wiegand's Ansicht im Allgemeinen, wie einige seiner Beobachtungen im Besonderen wendet sich Sachs[1]) und erklärt die Gerbstoffe, gestützt auf eine Reihe von Beobachtungen für den Ölen und Harzen gleichstehende Nebenprodukte, ohne andererseits denselben eine grosse physiologische Bedeutung, aber keineswegs allgemeiner Natur, absprechen zu wollen. Getrennt von den Gerbsäuren urtheilt Sachs über die Glykoside, dass sie entschieden nicht als Assimilationsprodukte zu betrachten seien. „Wenn alle Kohle-„hydrate ihre Entstehung den Glykosiden verdankten, wenn „ohne vorhergehende Bildung eines Glykosids ein Kohle-„hydrat sich nicht bilden könnte, dann müsste die Vertheilung der Stoffe in der Pflanze doch wohl eine andere sein; „dann dürfte man erwarten, dass sich die Glykoside in den „grünen Blättern, den Assimilationsorganen, allgemein fänden, „dass ihre Masse aber abnähme in den Ablagerungsorten, „dass sie endlich bei der Keimung oder ähnlichen Ernährungs-„vorgängen gar nicht zum Vorschein kämen.“ —

Im Jahre 1874 erschien eine sehr umfangreiche russische Arbeit über die Gerbsäure von J. Schell[2]), welcher 639 Arten von Pflanzen als gerbstoffhaltig gefunden hat und die Verbreitung derselben in den einzelnen Pflanzentheilen der des Zuckers gleichstellt (die Reaction ist mit Kalibichromat angestellt). Eine Reihe von Einzelheiten muss ich am Schlusse meiner Arbeit noch besprechen, hier sei nur erwähnt, dass Schell die Gerbsäure bald als Baustoff, bald als Ausscheidung betrachtet. Nicht viel neuere Ansichten liefert eine Arbeit von Kutscher über die Verwendung der Gerbsäure im Stoffwechsel der Pflanze[3]), bei der topographisch-anatomisch und entwicklungsgeschichtlich die Gerbsäure in Ricinus, Phaseolus, Vicia und Helianthus mikrochemisch nachgewiesen wurde. — Die Arbeit von Rulf[4]) über das Vorkommen

---

1) Sachs, Handbuch d. Experim.-Physiol. d. Pfl. p. 360.
2) J. Schell. conf. Iust, Bot. Jahresber. für 1875 Bd. III p. 872.
3) Flora 1883 p. 33, 41 u. 65.
4) Dissert. üb. d. Verhalten d. Gerbs. b. d. Keimung d. Pfl. Halle 1884.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;

(makrochemisch nachgewiesen) der Gerbsäure bei der Keimung von Acer platanoides und pseudoplatanus, Fraxinus excelsior und Vicia Faba sei nur der Vollständigkeit wegen erwähnt, eine neue theoretische Ansicht ist in derselben nicht zu finden. Neuerdings hat dann Kraus seine theoretischen Ansichten über die Rolle der Gerbstoffe veröffentlicht [1]), welche zwar lediglich auf Beobachtungen und Schlüsse gestützt, doch ein ganz anderes Bild von der Bedeutung der Gerbsäuren entwerfen. Kraus findet 1) dass der Gerbstoff nicht schlechthin Excret, sondern augenfällig in sehr vielen Fällen ein im Leben der Pflanze hochbedeutendes Glied ist, dass 2) der Gerbstoff quantitativ wandelbar ist und seine Erzeugung mit dem Licht in näherer Beziehung steht, während 3) die physiologische Function desselben noch zweifelhaft sei.

Zum ersten Male experimentell behandelt die vorliegende Frage Westermaier in seinen beiden Arbeiten über die physiologische Bedeutung des Gerbstoffes in den Pflanzen.[2]) Westermaier geht aus von der wahrscheinlichen Bedeutung des Gerbstoffes für die Assimilation, da er vorzugsweise in den Blättern gefunden wird. Er weist mikrochemisch mittelst Kalibichromat das reichliche Vorkommen desselben in Parenchym und Leitungsgewebe des Blattes nach, wie eine Verminderung des Gerbstoffgehaltes der Blätter im Herbst vor dem Abfall; auch ist eine Verschiedenheit des Gehaltes in Pallisadenzellen von Salix im Sommer und Herbst zu constatiren. Weiter weist W. dann nach, dass eine Ansammlung von Gerbsäure im Blatt durch Ringelung, d. h. Herausschneiden der stoffleitenden Gewebetheile erfolgt. Nachdem dann noch das wiederholte massige Vorkommen von Gerbstoff im Speichergewebe demonstrirt ist, hält W. es am Schlusse der ersten Abhandlung für wahrscheinlich, dass die Gerbsäure in der Stoffmetamorphose bei der Eiweissbildung betheiligt sei. In seiner zweiten Abhandlung erklärt W. die Bildung des Gerbstoffes abhängig vom Licht, gestützt auf zwei Versuche mit Impatiens-Blättern im Licht und im Dunkeln, an

---

1) Sitzungsber. d. Naturf. Ges. z. Halle 5. Nov. 1884.

2) Sitzungsber. d. Kön. Preuss. Acad. d. Wiss. z. Berlin 1885 II p. 1115 u. 1887 p. 127.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;

panachirten Blättern von Hortensia und Fuchsia, an einem 4 Wochen während der Entwickelung verdunkeltem Zweige von Mespilus, sowie an einem wechselweise im Licht und Dunkeln gehaltenen Stock von Poterium Sanguisorba. Ist nun auch bei diesen Versuchen und Beobachtungen sonst noch manches zweifelhaft, so fällt in erster Linie ihre Beweiskraft durch die Art der Constatirung der Versuchsresultate, welche sich statt auf grössere Blattparthien mehrfach nur auf Querschnitte erstreckt. Ich habe wiederholt bei mikrochemischen Untersuchungen die Beobachtung gemacht, dass die einzelnen Blatttheile sich nicht immer gleich verhalten, und werde darauf noch später zurückkommen. Übrigens begnügt sich Westermaier, am Schlusse dieser zweiten Abhandlung einfach die Wanderungsbahn der Gerbsäure zu constatiren, das Auftreten von Stärke neben Gerbsäure zu erwähnen und im Übrigen auf eine Erklärung über die specielle Bedeutung der Gerbsäure oder ihre Beziehungen zur Stärke zu verzichten.

Damit wäre in der Hauptsache zusammengefasst, was als Resultat chemischer und botanischer Forschungen über diesen Gegenstand vorliegt. Wir ersehen aus denselben, dass für die biologische Bedeutung der Gerbstoffe bisher weder chemische noch botanische Untersuchungen dahin geführt haben, zu einer einigermassen annehmbaren Theorie oder selbst nur Hypothese über die Rolle dieser Stoffe zu gelangen. Es erscheint uns zunächst befremdend, erklärt sich aber einfach, wenn wir die durchaus einseitig angestellten Untersuchungen beider Wissenschaften in Bezug auf ihre Ziele betrachten. Die Chemiker sehen in dem aus Pflanzen auf die eine oder andere Weise gewonnenen Gerbstoffe ein mehr oder weniger verunreinigtes oder zersetztes Rohprodukt, aus dem sie sich bemühen, einen Körper chemisch rein darzustellen, der einmal die für Medicin oder Technik wichtigen Eigenschaften besitzt, dabei aber gleichzeitig gestattet, die chemische Natur desselben, seine Konstitution, zu erforschen. Die Botaniker untersuchen, in welchen Pflanzen, in welchen Entwickelungszuständen derselben, in welchen Gewebetheilen sich Stoffe finden, welche diejenigen Reactionen mit Eisenoxydlösungen und Kalibichromat geben, die als charakteristisch für Gerbsäuren gelten. Zwei so streng gesonderte Untersuchungsweisen

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;

zweier verschiedener Wissenschaften an denselben Objecten nach verschiedener Richtung hin lassen es wohl erklärlich erscheinen, dass eine Berührung beider nur im Namen bis jetzt Statt findet. Damit ist aber auch der Weg vorgezeichnet, um mit einigem Erfolge bessere Resultate zu erzielen.

Zunächst ist der zu untersuchende chemische Stoff genau festzustellen, wozu nicht nur mikrochemische Untersuchungen, sondern gleichzeitig makrochemische erforderlich sind. Erst wenn die Natur des Stoffes hinreichend bekannt ist, kann mit Erfolg sein Studium in physiologischer Beziehung in verschiedenen Pflanzen, ihren Theilen, Entwickelungszuständen und unter bestimmt gewechseltem äusserem Einflusse zur Aufklärung führen. Diesen Weg zu beschreiten habe ich in dieser Arbeit über die Gerbstoffe begonnen, und wenn ich es schon jetzt wage, darüber Mittheilungen zu machen, trotzdem ich keine abgeschlossene chemische Untersuchung und nur einige wenige physiologische Versuchsresultate mittheilen kann, so wolle man einerseits bedenken, wie schwierig und zeitraubend mikro- und makrochemische Arbeiten dieser Art sind, wie andererseits die Untersuchung bereits ermöglicht hat, eine Hypothese über die Rolle der Gerbsäuren in den Pflanzen aufzustellen, und desshalb mir der Zeitpunkt gekommen scheint, durch Veröffentlichung dieser Hypothese und der einschlägigen Methoden die Fortsetzung der Untersuchungen auch durch Andere anzuregen, da einer allein auf diesem anscheinend sehr grossen Arbeitsfelde nicht weit kommen kann.

Wenn ich jetzt zur Mittheilung der eigenen Untersuchungen übergehe, so sei vorweg bemerkt, dass ich bei Beginn derselben weder jene obenerwähnte planmässige Inangriffnahme dieser Arbeit vor Augen hatte (denn diese hat sich erst aus diesen Voruntersuchungen klar gestellt), noch mit der gesammten einschlägigen botanischen und chemischen Litteratur bekannt war, wie man das auch aus meiner vorläufigen Mittheilung (diese Sitzungsber. 1887, 6. Juli) unschwer wird erkennen können. Aus anderer Veranlassung die Reactionen der Gerbsäure studirend, wurde ich erst auf das massenhafte Vorkommen derselben aufmerksam, und begann nun neben eigener Untersuchung das über Gerbsäure

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;

bereits veröffentlichte nachzulesen. In übereinstimmender Weise wurde mir nun durch das Litteraturstudium, wie durch die eigenen Versuche klar, dass es sich darum handelte, erstens mikrochemische Methoden durchzuprobiren und neue aufzufinden, zweitens die betreffenden makrochemischen Untersuchungen mit Rücksicht auf die besonderen Ziele selbst vorzunehmen, und dann die Ergebnisse der mikro- und makrochemischen Forschung botanisch zu verwerthen bei Versuchen physiologischer Natur und Beobachtungen in morphologischer Beziehung. Schon in der vorläufigen Mittheilung habe ich erwähnt, dass ich mit Erfolg zu den bekannten Gerbstoffreagentien zwei neue hinzugefügt habe, einmal eine Lösung von Eisenchlorid mit Alkohol und Äther vermischt zur rascheren Einwirkung bei Untersuchung von Blättern, und zweitens die Lösung eines Eisenoxydsalzes, das Ferridammonium citricum, welches die Anwendung alkalischer Eisenlösungen zum Nachweis der Gerbstoffe gestattet. Besonders die erstere Lösung ermöglicht den Nachweis von Gerbsäuren, die mit Eisenoxydsalzen leicht lösliche Niederschläge geben oder bei geringer Menge derselben allzu schwache Färbungen eintreten lassen, sodann die schnelle Prüfung grösserer Blattmassen in derselben Weise, wie Sachs[1]) solche beim Nachweis der Stärke zur Untersuchung heranzog. Die letztere Methode ahmte ich ganz und gar nach, indem die mit Eisenlösung behandelten Blattstücke nach dem Auswaschen mit Wasser durch Alkohol von Chlorophyllfarbstoff befreit wurden, und dann in Wasser zur Untersuchung gelangten. Ich machte dabei die Erfahrung, dass gleich grosse Blattstücke auch bei wechselndem Gerbstoffgehalt ziemlich gleich intensiv gefärbte alkoholische Chlorophylllösungen gaben, so dass der Farbstoff anscheinend in keiner direkten Beziehung zur Bildung des Gerbstoffes steht. Ich war mir bei Beginn meiner Voruntersuchungen wohl bewusst, dass bei der Untersuchung über die Einflüsse des Wechsels in der Quantität der Gerbsäuren, die Mengen der Stärke und des Zuckers sorgfältig berücksichtigt werden müssten. Für die Stärke sind die mikrochemischen

---

1) Sachs, Ein Beitrag zur Kenntniss der Ernährungsthätigkeit der Blätter. Arbeiten d. bot. Instit. zu Würzburg. Bd. III, Heft 1.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;

Untersuchungsmethoden vollkommen genug und empfiehlt sich besonders die obenerwähnte von Sachs zur Anwendung gebrachte Methode. Nicht das gleiche lässt sich von den Zuckerreactionen sagen, die auf der Anwendung der Fehling'schen Lösung in der einen oder anderen Modification beruhen. Dieselbe ist zum Nachweis von Zucker in den Pflanzen entschieden zu gebrauchen, wenn sie mit der nöthigen Vorsicht angewendet wird, (was vielleicht nicht immer geschieht) und unter der Voraussetzung, dass nicht besonders ungünstiges Pflanzengewebe vorhanden ist, welches etwa die Zuckerlösung vor Beendigung der Reduktion diffundiren lässt. Ich bediente mich mit bestem Erfolge der Löwe'schen Lösung, welche gerade dem Mikrochemiker anzurathen ist, da man sie jeden Augenblick frisch bereiten kann. Ich vermische gleiche Volumina einer kalt gesättigten Lösung von Kupfervitriol und der officinellen Natronlauge und füge einige Tropfen Glycerin bis zur Lösung hinzu. Blatttheile werden in der Lösung ein bis vier Stunden belassen, dann in kochendes Wasser mit etwas Glycerin und Natronlauge getaucht oder besser direkt in die zum Sieden erhitzte, aber vom Feuer genommene Lösung getaucht und längere Zeit darin belassen. Die Reduktion durch Zucker giebt sich immer unter dem Mikroscope als warzenförmige Drüsen von Kupferoxydul in verschiedenster Grösse zu erkennen. Trotzdem gelingt es in sehr vielen Fällen nicht, Zucker nachzuweisen, wo man bestimmt darauf rechnen kann, Kohlehydrate auf der Wanderung vor sich zu haben, und auch sonst ist in den meisten Fällen, besonders bei Bäumen und Sträuchern, niemals eine der Quantität nach hinreichende Menge von Zucker zu constatiren, welche irgendwie mit den grossen Stärkemengen, die vorher gebildet, nun auf Wanderung begriffen und verschwunden sind, entsprechen. Will man in diesen Fällen nicht ohne Weiteres ein Versagen der Zuckerreaction annehmen, so bleibt nichts weiter übrig, als von der alten Theorie abzugehen, dass die Kohlenhydrate in allen Fällen als Zucker wandern. Hält man sich dagegen vor Augen, wie in ausserordentlich vielen Pflanzen Gerbsäure in den assimilirenden Organen, an den Reserveorten, in den Früchten, im gesammten Leitungsgewebe in einer Masse vorkommt, die

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;

der Stärkemenge gleichkommt, wenn sie nicht gar übertrifft, so ist es wohl nicht zu gewagt, die Gerbsäuren mit der Leitung der Kohlenhydrate in Verbindung zu bringen. In der vorerwähnten Mittheilung habe ich auf Grund des in der Litteratur vorhandenen Materials und gestützt auf eine Reihe eigener Beobachtungen die Ansicht ausgesprochen, die Gerbsäuren könnten als Glykosegenide fungiren, d. h. als solche Stoffe, welche mit den Zuckerarten, bezw. anderen Kohlenhydraten leicht zersetzbare, sehr lösliche und diffundirende chemische Verbindungen bilden. Die Stichhaltigkeit dieser Ansicht war nun durch bestimmte Versuche, sowie mit Berücksichtigung bereits bekannter Thatsachen zu prüfen.

Ich wählte als Untersuchungsobject die Blätter von Ampelopsis quinquefolia, einmal, weil hiervon bei der vorgerückten Jahreszeit noch genügend gutes und reichliches Material vorlag, ferner weil die zusammengesetzten Blätter sich zu physiologischen Versuchen besonders zu eignen schienen, und drittens weil von den Blättern makrochemische Untersuchungen vorlagen. Im Jahre 1871 hatte Gorup-Besanez in einer kurzen Mittheilung[1]) das Vorhandensein von Brenzkatechin in den Blättern des wilden Weines angegeben. Er stützt diese Angabe auf die Färbungserscheinungen mit Kalkwasser und Eisenlösungen, ohne dass weitere Untersuchungen des gewonnenen Körpers wegen Mangel an Material angestellt wurden. Ihm entgegen weist Preusse[2]) durch exacte Versuche nach, dass Brenzkatechin nicht vorhanden ist, dass die Reactionen desshalb auf eine Gerbsäure oder wahrscheinlich Protocatechusäure hindeuteten. Diese Angaben waren nun zunächst auf ihre Richtigkeit zu prüfen, und zwar mikrochemisch und makrochemisch. Die Gerbsäure führenden Zellen im Querschnitt eines Blattstieles gaben mit Eisenchlorid eine dunkelgrüne bis braune Färbung, welche auf Zusatz von Sodalösung roth bis violett wurde; mit Kalibichromat einen rostbraunen Niederschlag; mit Barytwasser einen rothbraunen Niederschlag, mit salpetersaurem Quecksilberoxyd einen braunen Niederschlag; mit Soda oder Jodkalium rothe bis braune Nie-

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. IV. 905.
2) Zeitschrift f. physiol. Chem. II. 324.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;

derschläge. Citronensaures Eisenoxydammoniak und Ammoniak gaben eine violette Färbung. Zur makrochemischen Untersuchung wurden einmal 3 Kil. junger Triebe und Blätter von Ampelopsis zweimal in einer Schneidemaschiene zerschnitten, mit 3000 gr. Spiritus und 3 Lit. Wasser übergossen, die Flüssigkeit nach 24 Stunden abgegossen, die Masse in der Kräuterpresse ausgepresst. Die vereinigten Flüssigkeiten wurden durch Baumwolle und Glaswolle filtrirt, auf das halbe Volumen eingedampft, mit essigsaurem Blei gefällt unter Neutralisation, der Niederschlag abfiltrirt, gewaschen und mit Schwefelwasserstoff zersetzt, die stark sauren Filtrate bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft. Die Krystalle erwiesen sich als organische Säuren, gaben aber nicht die Gerbstoffreaction wie die Mutterlauge, welche weiter eingedampft zum Syrup wurde. Dieser syrupöse Rückstand erwies sich als leicht löslich in Spritus, Äther-Alkohol, Aceton, Essigäther; in kaltem Wasser unlöslich, wurde er bei Behandlung mit heissem Wasser theilweise gelöst (vielleicht unter Zersetzung, indem braune schmierige, rasch erhärtende Massen ungelöst blieben). Auf keine Weise gelang es, den so erhaltenen Syrup, der glasartig eintrocknete, zur Krystallisation zu bringen. Um zu sehen, ob etwa die Darstellungsmethode hieran schuld sei, wurden abermals 2 Kil. zerschnitten, mit 3000 gr. Spiritus, aber nur 1½ Lit. Wasser versetzt, nach 3 Tagen abgegossen, ausgepresst, filtrirt, und die Flüssigkeit unter Zusatz von essigsaurem Kalk und Kalkwasser bis zur Neutralisation ausgefällt, der Niederschlag durch Decantiren gewaschen, in verdünnter Essigsäure gelöst, mit Oxalsäure der Kalk ausgefällt, filtrirt und eingedampft. Auch so erhielt ich denselben Syrup mit denselben Eigenschaften. Derselbe wurde bei längerem Kochen zersetzt unter Abscheidung einer sehr geringen Menge eines weder in kaltem, noch heissem Wasser oder Äther löslichen, in Alkohol schwer löslichen krystallinischen Körpers. Mit Sodalösung im Überschuss längere Zeit gekocht, und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, gab die Flüssigkeit beim Schütteln mit Essigäther an diesen unveränderten Gerbstoff ab, welcher beim Verdunsten des Äthers wiederum glasig erstarrte. Die verdünnt-alkoholische oder heisse wässerige Lösung desselben

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;

gab mit Eisenchlorid eine dunkelgrüne Färbung, welche bei Zusatz von Ammoniak oder Soda ein schmutziges Violett-Roth oder Braun-Roth lieferte. Ich prüfte deshalb zunächst noch, wie die Lösungen reinen Brenzcatechins oder reiner Protocatechusäure sich bei diesen Farbenreactionen verhielten, und ob durch sie eine Unterscheidung beider möglich sei. Gleich concentrirte Lösungen beider gaben mit sehr verdünntem Eisenchlorid intensiv dunkelgrüne Färbung, welche bei Zusatz sehr verdünnter Sodalösung bei der Protocatechusäure durch ein reines Blau in Roth überging, während bei dem Brenzcatechin in der Regel eine Lilla- oder Violettfärbung zwischendurch erschien. Dabei wechselten diese Farbenerscheinungen aber sehr mit der Concentration der angewandten Lösungen und der Reagentien, und wurden sehr beeinträchtigt durch Anwesenheit fremder Stoffe, so dass meiner Ansicht nach eine Unterscheidung beider in den Pflanzen oder in chemisch unreinen Lösungen mit Hülfe dieser Reaction durchaus unmöglich ist. Was die Untersuchung von Gorup-Besanez betrifft, so ist die Darstellungsweise des Extractes nicht angegeben, und seine Vermuthung von Brenzcatechin stützt sich in der Hauptsache auf die Dunkelfärbungen der Lösungen bei Zusatz von Kalkmilch. Es ist möglich, dass er die ähnlichen Reactionen des Brenzcatechin und der Protocatechusäure verwechselt hat; es ist auch denkbar, dass bei der Darstellung die Zersetzung letzterer in Brenzcatechin Statt fand. Jedenfalls ist durch Preusse exact nachgewiesen, dass Brenzcatechin in den Blättern des wilden Weines nicht enthalten ist. Aber andererseits ist aus meiner Untersuchung zu entnehmen, dass wir reine Protocatechusäure hier nicht haben. Die syrupartige Consistenz, ihre Löslichkeitsverhältnisse in Verbindung mit ihrer leichten Zersetzbarkeit lassen vermuthen, dass eine Gerbsäure vorliegt, welche als Derivat der Protocatechusäure zu betrachten ist auf Grund der Reaction gegen Eisenoxydsalze. Jedenfalls bedarf dieser Punkt eingehender makrochemischer Untersuchung, sowohl in Betreff der Natur dieser Gerbsäure, wie ihrer Übereinstimmung mit anderen eisengrünenden Gerbsäuren und ihres Zusammenhanges mit der Protocatechusäure. Noch ein anderer Punkt spricht für eine chemische Untersuchung in dieser

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;

Richtung. Im Jahre 1882 veröffentlichte Schiff[1]) eine Mittheilung über die der Digallussäure analog aus Protocatechusäure mit Arsensäure oder Phosphoroxychlorid dargestellten Di- und Tetraprotocatechusäure, welche beiden neben der Eisenreaction sämmtliche charakteristischen Tanninreactionen zeigen. Ich bemerke allerdings, dass die Darstellungsweisen dieser Säuren denselben Einwänden begegnen, welche Freda gegen die Darstellung der Digallussäure mit dieser Methode zur Sprache gebracht hat. Diese Gesichtspunkte mögen genügen für derartige Untersuchungen, welche natürlich dem Chemiker überlassen bleiben müssen; ich will nur bemerken, dass auch hier offenbar, mögen nun richtige Gerbsäuren vorhanden sein oder nicht, wegen der leichten Zersetzbarkeit alles Erwärmen und Eindampfen zu vermeiden ist, und vielleicht folgende Methode zur Reindarstellung der Gerbsäuren aus frischen Pflanzentheilen sich empfehlen würde. Die genügend zerkleinerten Pflanzentheile werden mit einem Gemenge aus 2 Th. Alkohol uud 1 Th. Wasser extrahirt, die Flüssigkeit wie oben erwähnt abfiltrirt, mit essigsaurem Kalk und Kalkwasser ausgefüllt; der Niederschlag durch Decantiren ausgewaschen, in verdünnter Essigsäure gelöst und der Kalk durch verdünnte Schwefelsäure ausgefällt. Dann wird die abfiltrirte Lösung unter Vermeidung des Eindampfens mit alkoholfreiem Äther ausgeschüttelt, und letzterer in der Kälte verdunsten gelassen. Der dann erhaltene Rückstand dürfte vielleicht aus einem geeigneten Lösungsmittel krystallisiren.

Von physiologischen Versuchen konnten wegen der vorgerückten Jahreszeit, und da die mikrochemischen Methoden noch nicht genügend durchgearbeitet und erprobt waren, nur einige wenige angestellt werden, deren Beschreibung ich hier folgen lasse.

Versuch A.

Ein vierblättriges Blatt von Ampelopsis wurde Abends 6 Uhr abgenommen, 2 Blätter nach den obenerwähnten Methoden auf Zucker untersucht, die anderen beiden Blätter in gleicher Weise am anderen Morgen, nachdem sie von Abends

1) Berl. Ber. d. deutsch. chem. Ges. XVb 2589.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;

6 Uhr bis Morgens 10 Uhr im Dunkeln gehalten waren. Zur erwähnten Untersuchung wurde von jedem Blatte die eine Hälfte mit Eisenoxydlösung und Alkohol behandelt, die andere mit Löwe'scher Lösung und Alkohol. Ein Stück der auf Gerbsäure untersuchten Blatthälfte wurde gekocht, in alkoholische Jodlösung gelegt und wieder in kochendes Wasser getaucht. Bei Anwesenheit von Stärke wurde dann nach dem Erkalten die blaue Jodstärke in verschiedener Intensität sichtbar. Als Resultat ergab sich in den 2 Blättern am Abend: Zucker spurenweise, etwas Stärke. Bei der Gerbsäureprobe zeigen sich die Blätter im durchfallenden Lichte hell braun gefärbt, unter dem Mikroscope die Mesophyllzellen verhältnissmässig gerbsäurearm, Epidermiszellen in geringer Anzahl gerbstoffhaltig, die Epidermiszellen über den Gefässbündeln und diese selbst gerbstoffreich. — Am Morgen zeigten die beiden anderen Blätter: Zucker spurenweise, Stärke kaum zu finden. Die Blätter sind dunkler gefärbt und zeigen unter dem Mikroscope in den Mesophyllzellen Gerbsäure, Epidermiszellen grösstentheils sehr gerbstoffreich, Gefässbündel und darüber liegende Zellen gerbstoffreich.

Versuch B.

Zwei möglichst gleiche Blätter von Ampelopsis wurden Abends abgeschnitten und in Wasser gestellt. Das eine blieb 12 Tage im Dunkelkasten, das andere dem Lichte ausgesetzt. Das Lichtblatt wurde zur Untersuchung herangezogen am Nachmittage nach vorhergehender Sonnenbeleuchtung. Es fand sich im Lichtblatte Gerbstoff wenig, nur in einigen Epidermiszellen in grösserer Menge. Im Dunkelblatte dagegen waren Epidermiszellen und Nervenstränge stark gefüllt. Zucker fand sich im Lichtblatte gar nicht, im Dunkelblatte spurenweise, an einigen Stellen ein wenig mehr. Stärke war im Lichtblatte ziemlich stark, im Dunkelblatte gar nicht vorhanden.

Versuch C.

Zwei Blätter von Ampelopsis wurden wie bei Versuch B abgeschnitten und 8 Tage im Licht, bezw. im Dunkelkasten belassen. Das Lichtblatt wurde Morgens früh untersucht. Es war desshalb Stärke in beiden Blättern nicht zu finden (natürlich mit Ausnahme der Schliesszellen). Zucker in

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;

beiden Blättern nur spurenweise vorhanden. Die auf Gerbsäure untersuchten Theile beider Blätter zeigten schon makroscopisch ausserordentliche Verschiedenheit, denn das Dunkelblatt war im durchfallenden Lichte dunkelbraun gefärbt, das Lichtblatt hell blau-grün. Unter dem Mikroscope sind im Lichtblatte die inneren Zellen gerbstoffarm, die Epidermiszellen in geringerer Menge, dann aber dicht mit Gerbsäure gefüllt, im Dunkelblatte die Mesophyllzellen dunkelbraun, wie auch der grösste Theil der Epidermiszellen dicht mit Gerbsäure gefüllt.

Aus den Versuchen ergiebt sich, dass die Menge der Gerbsäure in den Assimilationsorganen wechselt, und dass der Wechsel abhängig ist vom Lichte, insofern in der Dunkelheit mehr Gerbstoff gebildet, oder vielmehr in grösserer Menge angehäuft wird, und dass derselbe im Lichte, also bei gleichzeitiger Assimilation verschwindet. Da die Stärke, bezw. die Kohlehydrate in den Blättern primär entstehen, so ist die Gerbsäure nothgedrungen als Umwandlungsprodukt, speciell in diesem Falle als Oxydationsprodukt der Kohlehydrate zu betrachten. Die Oxydation ist eine beschränkte und abhängig von der Menge des zur Oxydation geeigneten Materials, das sind wiederum die Kohlehydrate. So lange diese zu Gebote stehen, findet Gerbsäurebildung statt, mit ihrem Verschwinden wird diese Art der Oxydation sistirt, denn eine weitere Vermehrung des Oxydationsproduktes ist auch nach wochenlanger Verdunkelung nicht zu constatiren. Dass diese Oxydation nicht direkt, sondern aller Wahrscheinlichkeit nach im Protoplasma oder besser unter Mitwirkung des Protoplasma stattfinden muss, sei nebenbei bemerkt. Meine in der früheren Mittheilung in ähnlichem Sinne ausgesprochene Ansicht möchte ich jetzt zu folgender bestimmt formulirten Hypothese umändern.

Die Gerbsäuren sind äusserst wichtige Stoffwechselprodukte der Pflanzen, welche als Glycosegenide die Wanderung der Kohlehydrate in der Pflanze ermöglichen.

Die Gerbsäuren entstehen durch Oxydation unter Mitwirkung des Protoplasma aus den Kohlehydraten, da wo dieselben in grösserer Menge vorhanden sind und zur Wanderung gelangen, so in den

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;

Assimilationsorganen, in keimenden Samen, in allen Ablagerungsorten der Stärke.

Die Kohlehydrate wandern in Verbindung mit Gerbsäuren als Glycoside leicht zersetzbarer Natur. Wo ein Hemmniss in der Wanderung oder ein Verbrauch von Kohlehydraten eintritt, erfolgt eine Zersetzung, wobei die Gerbsäure ausgeschieden und Stärke abgelagert oder Cellulose gebildet wird.

Durch Reductionsprocesse können die Gerbsäuren wieder in Kohlehydrate übergeführt werden und daher aus dem Stoffwechsel verschwinden.

Ich werde jetzt versuchen die vorgehend aufgestellte Hypothese mit dem, was ältere Arbeiter auf diesem Gebiete gefunden und veröffentlicht haben, in Einklang zu bringen und zu vergleichen, und glaube auch hier behaupten zu können, dass sich nichts Thatsächliches findet, was den obigen Punkten durchaus widerspräche. Wenn ich die obenerwähnten Autoren der Reihe nach durchgehe, so findet sich zunächst bei Sachs[1]) in Betreff der Glycoside die Ansicht ausgesprochen, dass aus den Glycosiden wohl kaum die Kohlehydrate hervorgehen könnten, wie es Rochleder[2]) angedeutetet habe, welcher der Ansicht war, dass die Glycoside vielleicht die primären Assimilationsprodukte wären. Dagegen hält Sachs es für wahrscheinlich, dass die Glykoside aus den Kohlehydraten hervorgingen, welche Ansicht ich weiter ausgeführt habe. Über die Gerbsäuren sagt er dann, dass ihnen ihre grosse Verbreitung im Pflanzenreiche und die Massenhaftigkeit, womit sie an vielen Orten auftreten, eine wichtige physiologische Rolle zusichere. Gegen Wiegand polemisirend, welcher die Gerbstoffe gleich den Kohlehydraten in der Pflanze als Baustoffe verwendbar erachtete, führt er dann aus, dass bei der Keimung Gerbstoffe entständen, vorhandene vermehrt würden; dieselben also nicht im Stoffwechsel verbraucht werden könnten. Er sagt darüber wörtlich: „Wenn, wie ich gezeigt habe, bei „der Keimung solcher Samen, welche keine Gerbstoffe im „Endosperm oder Embryo enthalten, wie bei Phaseolus, Pisum

---

1) Handbuch d. Experim. Physiol. d. Pfl. 1865 p. 359 u. 360.

2) Phytochemie 1854 p. 328

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;

„(vielleicht allen Leguminosen), Helianthus annuus, Prunus, „Amygdalus, Pinus, Phoenix, u. a., schon mit der ersten „Regung der Gewebebildung sich Gerbstoffe in mehr oder „minder grosser Menge einstellen, und zwar gerade in den„jenigen Partien, deren Entwickelung eben beginnt; wenn „man ferner beobachtet, wie diese Gerbstoffe in den betreffenden „Zellen bis zum Ende der Keimung und darüber hinaus liegen „bleiben, während die Kohlehydrate verschwinden, wenn man „ein ähnliches Verhalten dieser Stoffe bei der Entfaltung der „Knospentheile wahrnimmt, so ist es wenig wahrscheinlich, „dass sie sich an der Gewebebildung in einem ähnlichen „Sinne betheiligen sollten, wie die Zuckerarten, Stärke, „Inulin, Fette."

Wie erklärt sich dies Vorkommen nach meiner Hypothese? Bei Beginn der Keimung entsteht stärkere Oxydation, welche die Bildung von Gerbsäuren, und weiterhin von Gerbsäureglycosiden veranlasst. Diese Bildung geht bei normaler Entwickelung ungestört fort, so lange noch Kohlehydrate zur Verfügung für den Transport stehen, bezw. die Bedingungen zur Oxydation und Glykosebildung anhalten. Die Oxydation bleibt länger im Gang als das transportable Material der Kohlehydrate reicht. Dann sind die Samen stärkeleer aber mit Gerbstoff gefüllt. Das Gerbsäureglycosid ist sehr leicht zersetzbar, schon die (übrigens ziemlich stark oxydirend wirkenden) Lösungen von Eisenchlorid und Kaliumbichromat zersetzen dasselbe und geben die Gerbsäurereaction. Wir constatiren daher die Gerbsäure auf der ganzen Leitungsbahn der Kohlehydrate. Eine Zersetzung des Glycosides führt ferner während des Transportes zur Ablagerung von Stärke und gleichzeitiger Ausscheidung dichter Gerbsäuremassen, und dieser Zustand dürfte es sein, welchen früher Hartig[1]) als abgelagertes Gerbmehl bezeichnete. Eine gleiche Zersetzung findet statt, wo Kohlehydrate als Baustoffe, zur Bildung von Cellulose dienen. Auch hier finden sich die Gerbsäuren an den Punkten meristematischen Wachsthums ausgeschieden.

Diese Zersetzungen können verursacht werden durch

---

1) Bot. Zeit. 1865 No. 7.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;

Fermente, deren ja schon so viele in den Pflanzen nachgewiesen sind; aber ich glaube, dass man gar nicht erst auf dieselben zurückzugreifen braucht, dass es viel näher liegt, einfach einen Wechsel in der Reaction des Zellsaftes oder vielleicht einen Wechsel zwischen Oxydations- und Reductionsvorgängen als Grund dieser Zersetzung anzunehmen. Jedenfalls bleibt die Aufklärung hierüber weiteren Versuchen vorbehalten. Die Gerbsäure wird an den Orten ihrer ersten Ablagerung jedenfalls immer von neuem in den Stoffwechsel hineingezogen, und wir haben uns die Leitung der Kohlehydrate darnach jedenfalls als eine beständige Bildung und Wiederzersetzung der Gerbstoffglykoside zu denken. Schliesslich hört der Stoffwechsel auf, und es bleibt jetzt allerdings als Excret die Gerbsäure am Ende der Vegetation an den Orten ihrer ersten Ablagerung übrig. Hier sei nun gleich noch zur Vervollständigung des Bildes von den Functionen der Gerbsäure in den Pflanzen der Assimilationsprocess berührt. Die erste in den Blättern und assimilirenden Organen vorhandene Gerbsäure wird hier nicht gebildet, sondern bei der Anlage und dem Wachsthum derselben zugeführt. Erst wenn die Assimilation der ausgewachsenen Blätter eine derartige ist, dass sie den eigenen Bedarf an Kohlehydraten für das Wachsthum übertrifft, beginnt auch hier eine stärkere Oxydation, welche durch Bildung von Gerbsäureglycosid die Ausfuhr der Kohlehydrate ermöglicht. Auch hier bleibt natürlich Gerbsäure am Ende der Vegetation beim Erlöschen der Assimilationsthätigkeit als Excret zurück.

Der zweite oben erwähnte Forscher auf diesem Gebiete, Schell hielt, wie schon oben kurz erwähnt wurde, die Bedeutung der Gerbsäuren für eine wechselnde, indem sie bald als Baustoff bald als Ausscheidungsprodukt anzusehen seien. Es heisst in dem Referat[1]) über seine Untersuchung: „Über „ihre Rolle schliesst er aus ihrem Verschwinden oder An„häufen in den Geweben während des Wachsthums. Wenn sie „während der Keimung der Samen oder während der Erwachung ‚des Lebens und der nachfolgenden Vegetation sich anhäufen,

1) l. c. p. 876 u. 877.
Die Arbeit ist russisch geschrieben.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;

„so zeigt dies dem Verfasser, dass sie in diesen Fällen die „Nebenproducte der Stoffmetamorphose sind; dagegen wenn „sie während dieser Perioden sich in der Menge vermindern, „oder sogar gänzlich verschwinden, so schliesst der Verfasser „daraus, dass sie als Baustoffe dienen.“ Es folgen nun die schon oben erwähnten Beispiele von Bildung der Gerbsäure bei der Keimung gerbstofffreier Samen, und der Vermehrung derselben in den gerbstoffhaltigen. Viel ungezwungener und weniger sich widersprechend werden diese Beobachtungsresultate durch meine Hypothese erklärt. Das gilt noch mehr für die weiter folgenden Beispiele: „Während der Keimung der „Samen von Cynoglossum, Symphytum, Anchusa, Asperugo, „Echium kann man zuerst beobachten, dass das Öl allmäh- „lich verschwindet und statt dessen die Stärke und die „Gerbstoffe auftreten, welche in der Menge sich vergrössern, „aber nachher mit dem Verschwinden des Öles, geht die „allmähliche Verminderung im Gehalte sowohl der Stärke, „als auch der Gerbsäure einher, von welchen zuletzt nur „Spuren bleiben.“ Und weiter unten: „In den Keimlingen „von Cynoglossum u. s. w. beginnen bei dem Verschwinden „des Öles die Gerbstoffe als Baumaterial zu dienen, d. h. sie „vermindern sich in der Quantität; in allen anderen Fällen, „wenn es in der Pflanze viel Stärke oder Öl giebt und diese „nie verschwinden, lagern sich die Gerbstoffe als Nebenpro- „ducte ab.“ Ferner: „Bei der Keimung der Samen von „Faba vulgaris und Pisum sativum bilden sich die Gerbstoffe „aus der Stärke, weil sie sich vermindert, und die Gerbstoffe „sich vermehren; ebenso verwandelt sich die Stärke in Gerb- „säure beim Erwachen der Vegetation im Frühlinge, weil sie „sich in der Menge vergrössern und die Stärke allmählich „verschwindet (Acer, Salix, Betula, Quercus). Auch zur um- „gekehrten Verwandlung sind die Gerbstoffe fähig, sie ver- „wandeln sich in Stärke, was man z. B. bei Convolvulus und „Ipomoea beobachten kann; in den unteren Internodien der „genannten Pflanzen findet man viel Stärke und wenig Gerb- „säure, im Gipfel umgekehrt viel Gerbsäure und wenig Stärke, „und verfolgt man die Entwickelung des Stengels, so bemerkt „man, dass je nach der Verlängerung des Stengels die Quan- „tität der Gerbsäure in ihm sich vermindert, und die Stärke

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;

„sich anhäuft.“ Alle diese Beobachtungen sind durch meine Hypothese so einfach und leicht zu deuten, dass ich glaube, kaum bessere Beobachtungen zum Beweise derselben vorführen zu können. Meine Hypothese stimmt auch auf das Beste mit den obenerwähnten von Kraus mitgetheilten Ansichten über die Gerbsäure überein, und wer den zweiten Theil[1]) seiner Mittheilung über „die quantitative Wandelbarkeit des „Gerbstoffes und die Beziehung seiner Entstehung „zum Lichte“ genau durchliest, wird finden, dass er, wenn auch noch sehr unklar die Grundgedanken dessen enthält, was in meiner Hypothese eingehender auseinandergesetzt ist.

Ich komme jetzt zu den neueren Untersuchungen Westermaier's, welche in mehrfacher Beziehung Gegenstand der Erörterung sein müssen. Ich muss hier noch einmal vorweg bemerken, dass die Untersuchungen Westermaier's mir aus zweierlei Gründen in einigen Punkten nicht ganz einwurfsfrei erscheinen. Das ist einmal die Kalibichromatreaction, welche besonders bei geringem Gerbstoffgehalte wegen der eigenthümlichen undeutlichen Braunfärbung nicht immer zu sicherer Entscheidung führt; und andererseits die Untersuchung an Blattquerschnitten, da meine diesbezüglichen Beobachtungen mir wiederholt einen Unterschied zwischen verschiedenen Punkten der Blattspreite zeigten, wesshalb bei Blattflächenquerschnitten immer solche aus verschiedenen Theilen der Spreite zum Vergleich heranzuziehen wären. Ob Westermaier in dieser Beziehung sich vorgesehen hat, vermag ich aus seinen Veröffentlichungen nicht mit Sicherheit zu erkennen. In der ersten[2]) seiner Abhandlungen, welche speciell der Art des Vorkommens der Gerbsäure in den Assimilationsorganen gewidmet ist, giebt der Verfasser sehr interessante anatomische Befunde, von denen insbesondere die „Gerbstoffbrücken“ von der gerbstoffführenden Pallisadenschicht zum Bündel als Beweis für die Ausfuhrrichtung aus dem Blatte erwähnt sein mögen.

Erwähnenswerth scheint mir auch besonders folgende Stelle, welche darauf hinzudeuten scheint, dass Westermaier hier für die Erklärung einiger Beobachtungen sich nur schwer

1) p. 7 ff.

2) Sitzungsber. d. K. Preuss. Acad. d. W. z. Berlin 1885 II. p. 1115.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;

eine Deutung habe machen können. Er sagt dort[1]): „Nach „meinen bisherigen Beobachtungen ist nicht anzunehmen, „dass das Tannin, wie das mehrfach von der Stärke gilt, „ebenfalls bei Dunkelheit auswandere; denn es ist mir nur „in einigen wenigen Fällen gelungen, darauf hinweisende „Versuchsergebnisse zu erhalten; bei Verdunkelung lebender „Blätter wurde nur in einem Falle Fehlen des Gerbstoffes, „ein anderes Mal geringere Reaction beobachtet; wieder an- „dere Versuche schienen zu widersprechen.“ Offenbar hat unser Forscher in der Regel keine Abnahme, wohl eherZunahme der Gerbsäure beim Verdunkeln gefunden, wie es wohl die Regel sein dürfte nach meiner Hypothese und nach meinen Experimenten. Aber der für seine Erklärung günstigere Fall der Auswanderung wurde nur vereinzelt beobachtet. Um so mehr muss ich für letzteren für eine geeignete Erklärung Sorge tragen. Nach meiner Hypothese haben wir es bei der Bildung der Gerbstoffglykoside mit zwei getrennt verlaufenden Processen zu thun, deren ersterer in der mittelst Oxydation erfolgenden Bildung der Gerbsäure, der zweite in der Bildung des Glykosides erfolgt, so braucht nur dieser zweite Process ein vielleicht von der Bildung von Fermenten oder anderen Umständen abhängiger, dagegen von der Temperatur unabhängiger zu sein, um sofort verschiedene Vorkommnisse erklärlich zu machen. Die Ableitung der Producte ist darnach abhängig von der Wirkung zweier Factoren, des Lichtes und der Temperatur. Nehmen wir an, dass bei Tage starke Lichtwirkung bei niederer Temperatur stattgefunden hat, so kann bei geringer Athmungs- d. h. Oxydationsthätigkeit eine übermässige Stärkeproduction stattfinden. Dauert die kühle Temperatur über Nacht an, so ist die Menge der gebildeten Gerbsäure nicht genügend, alle Stärke abzuleiten; es findet sich dann in den Blättern am Morgen Stärke, aber keine oder wenig Gerbsäure, während im normalen Falle die auch im Dunkeln mit Athmung erfolgende Gerbsäurebildung im Stande ist, für die Ausfuhr eines verhältnissmässig grossen Überschusses von Stärke während der Nacht das nöthige Material zu liefern. Vielleicht bildet solches Vorkommniss auch den

---

1) l. c. p. 1124.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;

Grund für die nicht vollständige Stärkeausfuhr bei einigen Versuchen von Sachs[1]) in dieser Richtung. Auch in Betreff der zweiten Abhandlung Westermaier's sei im Allgemeinen auf die in derselben enthaltenen topographisch-anatomischen Befunde über das Vorkommen der Gerbsäure verwiesen. Besondere Besprechung erfordern folgende Punkte.

In § 1 seiner Mittheilung[2]) theilt der Verfasser eine Beobachtung an zwei Exemplaren von Impatiens mit, deren eines mehrere Tage der Sonne ausgesetzt war, während das andere verdunkelt war. Er fand dann in den Blättern der besonnten Pflanze mehr Gerbsäure als in der verdunkelten, und schliesst daraus auf eine Zunahme der Gerbsäure im Lichte. Nun liegt aber hier eine experimentelle Ungenauigkeit vor, indem der Schluss gezogen wird aus dem Vergleiche zweier ganz ungleicher Objecte. Westermaier hätte vor dem Versuche an beiden Pflanzen durch eine Prüfung feststellen müssen, dass der Gerbsäuregehalt in beiden gleich sei, nur dann war jene Schlussfolgerung berechtigt; dass die beiden Pflanzen im Garten neben einander stehen, ist für solche Annahme durchaus nicht genügend. Wenn er dann in dem Fehlen der Gerbsäure in den chlorophyllfreien Stellen panachirter Blätter einen Zusammenhang der Gerbsäurebildung mit dem Chlorophyll sieht, entgegen der Ansicht von Kraus, so stimme ich ihm hierin vollkommen bei, da ja auch nach meiner Auffassung eine Bildung von Gerbsäure durchaus an das Vorhandensein von Kohlehydraten gebunden ist, die an den panachirten Stellen nicht gebildet werden; und wenn sich Kraus dabei auf einen nicht näher angeführten Versuch über die Entstehung der Gerbsäure bei Abwesenheit von Kohlensäure stützt, so ist da zu entgegnen, dass Kraus den Beweis von der Abwesenheit von Kohlehydraten in dem Blatte führen müsste, die ja sonst immer, auch natürlich beim Fehlen von CO_2, zur Bildung von Gerbsäure führen können. Die weiteren Versuche von W. über Zuleitung der Gerbsäure zu Orten der Neubildung (hier von Wurzeln) sowie der sehr interessante Befund über die Wanderung der Gerbsäure um die

1) Ein Beitrag zur Kenntniss der Ernährungsthätigkeit der Blätter. Arbeiten d. bot. Inst. z. Würzburg III. Bd. Heft 1 p. 8.

2) l. c. p. 58 [128].

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;

Ringelungsstelle herum durch Holzparenchym und Mark, sowie das Fehlen von Stärke in den Markstrahlen der Höhe dieses Ringes und das massige Vorkommen derselben in den dicht unterhalb derselben gelegenen erscheinen nach meiner Hypothese über die Wanderung, Bildung und Zersetzung der Gerbstoffglykoside leicht erklärlich.

Ich glaube daher zu dem Schlusse berechtigt zu sein, dass sich alle Beobachtungen und Versuche der früheren Forscher auf dem einschlägigen Gebiete mit meiner Ansicht auf das Beste in Einklang bringen lassen, und dass auch die neueren Ansichten Anderer auf ein ähnliches Ergebniss betreffs der Bedeutung der Gerbsäuren hinauslaufen, wie die meinigen. Damit sind wir schon zu einem bestimmten Ziele gelangt, wobei dieser Mittheilung wenigstens das Verdienst der Aufklärung für die weitere Untersuchung des einzuschlagenden Weges zufallen dürfte. Ich halte es aber hier für nöthig, noch einmal zu betonen, dass die obige Mittheilung nur eine Vorarbeit ist, welche allerdings von den im Laufe derselben als nothwendig erkannten Untersuchungen neuere mikrochemische Nachweismethoden für Gerbsäure und Zucker lieferte; die makrochemische Forschung auf das Studium der Derivate zweier bestimmter Gerbsäuren, der Gallusgerbsäure und der Protocatechugerbsäure hinwies; das Wandern der Gerbsäure (d. h. zunächst den Wechsel der Quantität derselben) in den Blättern bestätigte. Damit wurde aber erst der eigentlichen botanischen Forschung der Weg geebnet, insofern es jetzt möglich ist, bestimmte Fragen zu stellen für die physiologische Experimental-Untersuchung, deren Beantwortung, wenn auch vielleicht nicht die volle Bestätigung meiner Hypothese, doch ausreichenden Aufschluss über die Function der in ihrer Bedeutung für den Pflanzenorganismus so lange und so sehr verkannten Gerbstoffe bringen muss, und damit zu einer wesentlichen Erweiterung unserer Kenntnisse von der Ernährung der Pflanze und den Stoffmetamorphosen in derselben führen wird.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Mittheilungen aus dem naturwissenschaftlichen Vereine von Neu-Vorpommern und Rügen

Jahr/Year: 1887

Band/Volume: 19

Autor(en)/Author(s): Moeller Hermann

Artikel/Article: Weitere Mittheilungen über die Bedeutung der Gerbsäure für den Stoffwechsel in der Pflanze 8-33