



LUND UNIVERSITY

Ueber die Wirkungssphäre der Glycose- und Gerbstoff-Reagentien

Lidforss, Bengt

Published in:
Lunds Universitets årsskrift

1892

[Link to publication](#)

Citation for published version (APA):
Lidforss, B. (1892). Ueber die Wirkungssphäre der Glycose- und Gerbstoff-Reagentien. *Lunds Universitets årsskrift*, 28, 1-14.

Total number of authors:
1

General rights

Unless other specific re-use rights are stated the following general rights apply:
Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal

Read more about Creative commons licenses: <https://creativecommons.org/licenses/>

Take down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

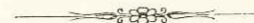
LUND UNIVERSITY

PO Box 117
221 00 Lund
+46 46-222 00 00

UEBER DIE WIRKUNGSPHÄRE
DER
GLYCOSE- UND GERBSTOFF-REAGENTIEN.

VON

BENGT LIDFORSS.



LUND 1892,
BERLINGSKA BOKTRYCKERI- OCH STILGJUTERI-AKTIEBOLAGET.

Es giebt wohl in der Pflanzenphysiologie wenige Dinge die mit solchen Eifer und so wenig Erfolg ventilirt worden sind wie die Gerbstofffrage; haben doch auf diesem Gebiete in den letzten zwanzig Jahren wohl Hunderte von Abhandlungen das Licht gesehen, ohne dass unsere Kenntniss dadurch wesentlich befördert worden ist. Die "Gerbstoff-Anatomie" ist inzwischen soweit vorgeschritten, das wir den Gerbstoff in sämtlichen Geweben und fast allen Organen der Pflanze konstatirt haben; aber ein ernster Versuch, die zerstreuten Angaben z. B. für die Systematik zu verwerthen, ist noch nimals gethan und war wohl auch bisher unmöglich. In physiologischer Hinsicht wird behauptet, dass die Gerbstoffbildung in irgend einer Beziehung zum Lichte stehe; die Frage aber, ob die Gerbstoffe als Exkrete oder als Reservestoffe aufzufassen sind, ist noch eine offene. Und die Gerbstoffmikrochemie, wenn man von einer solchen reden darf, befindet sich in einer eben so wenig befriedigenden Lage, da wir zur Zeit über kein einziges spezifisches Gerbstoffreagenz verfügen.

Der Grund dieser auffälligen Erscheinung ist ohne Zweifel, wie schon von REINITZER ¹⁾ hervorgehoben wird, die irrige aber sehr verbreitete Annahme, dass die Gerbstoffe in chemischer Hinsicht eine einheitliche Gruppe, etwa wie die Kohlenhydrate oder die Eiweiss-stoffe, darstellen. Es ist dieser Glaube an sich wenig befremdend, da ja die Gerbstoffe zum grössten Theile in chemischer Hinsicht wenig erforscht sind; es lässt sich aber nicht verneinen, dass man botanischerseits oft die Gerbstofffrage in Angriff genommen hat, ohne in der Lage zu sein die Untersuchungen der Chemiker verwerthen zu können.

Ein schlagendes Zeugniss liefert in dieser Richtung die im Jahre 1889 erschienene Abhandlung von KRAUS: *Grundlinien zu einer Physiologie des*

¹⁾ Ber. d. deutsch. botan. Ges. Bd. VII p. 187—196.

Lunds Univ. Årsskr. Tom. XXVIII.

Gerbstoffs. Wie ein roter Faden zieht sich durch die ganze Schrift der alte Glaube, dass die Gerbstoffe der verschiedensten Pflanzenfamilien physiologisch gleichwerthig, folglich in chemischer Hinsicht einander sehr nahestehend sind, während es doch Thatsache ist, dass die jetzt als Gerbstoffe bezeichneten Körper den verschiedensten Körperklassen der organischen Chemie angehören¹⁾. Dazu kommt, dass die von KRAUS zur quantitativen Bestimmung des Gerbstoffs angewandte Methode durchaus unbrauchbar ist. KRAUS titrirte den Gerbstoff mit Kaliumpermanganat, vergass aber dass eine ganze Reihe der verschiedensten Stoffe, spez. die löslichen Kohlenhydrate übermangansaures Kali ebensogut wie Gerbstoff reduciren. Man muss daher vielleicht REINITZER und BRÄMER²⁾ recht geben, wenn sie behaupten, KRAUS habe mit seiner ganzen Abhandlung die Wissenschaft nicht einen Schritt vorwärts geführt.

Wie tief aber das Dogma von der Einheitlichkeit der Gerbstoffe sich bei den Botanikern eingebürgert hat, davon zeugt auch die Abhandlung BÜSGEN'S: "Beobachtungen über das Verhalten des Gerbstoffs in den Pflanzen" (Jen. Ztschrft. f. Naturwiss. XXIV Bd., N. F. XVII). Obschon die Auseinandersetzungen REINITZER'S dem Verfasser nicht unbekannt sind, ja obschon er sogar die Kritik REINITZER'S gegen KRAUS ins Feld führt, redet er doch die ganze Schrift hindurch von dem Gerbstoff³⁾, wie man sonst von Stärke oder Traubenzucker spricht. Auch die von KRAUS eingeführten Bezeichnungen primärer und sekundärer Gerbstoff werden, wenn auch mit einiger Reservation, von BÜSGEN acceptirt, als representirten diese Worte pflanzenphysiologische Begriffe, anstatt äusserst vage Benennungen ihrer Natur nach meistens durchaus unbekannter Stoffe zu sein.

Es sind aber nicht nur die Kohlenhydrate, welche die Gerbstoffreaktionen beeinträchtigen, die Gerbstoffe influiren vielmehr in viel erheblicherer Weise auf die Zuckerreactionen. Es ist dies eine Thatsache, die in den botanischen

¹⁾ Beilstein, Handbuch d. org. Chemie, III p. 432.

²⁾ BRÄMER: Les Tannoïdes. Introduction critique à l'histoire physiologique des tannins. Faculté de Médecine et de Pharmacie de Lyon, Série 1. N:o 8. — Ähnliche Ansichten vertrat ich in einem gehaltenen Vortrag, worüber freilich bis jetzt nichts zu Publikation gelangte, im botan. Verein in Lund am 11 Mai. 1889.

³⁾ Es dürfte vielleicht einige Verwunderung erregen, dass auch in diesem Aufsätze von dem Gerbstoffe und den Gerbstoffen gesprochen wird. Der Grund ist, dass das Ziel der folgenden Zeilen hauptsächlich eine sichtigende Kritik ist, was es nöthig macht bei der Besprechung der Ansichten Anderer auch die betreffende Terminologie zu benutzen.

Lehrbüchern, mikrochemischen Anleitungen und botanischen Practicis¹⁾ fast immer mit Schweigen übergangen wird; und doch steht es fest, dass eine grosse Menge jener Stoffe, die als Gerbstoffe aufgeführt werden, das gewöhnliche Zucker-reagenz (FEHLING'SCHE Lösung) reduciren. Von einem ausgezeichneten Botaniker, A. FISCHER, wird sogar behauptet²⁾, dass die Gerbsäure mit dem Glycose-Reagenz nicht Kupferoxydul, sondern eine charakteristisch violettbraune Färbung gäbe, und A. TSCHIRCH³⁾ spricht nur von einer Braunfärbung, die mit Gerbstoff und FEHLING'SCHER Lösung entstehen soll. Letztere Angabe ist insofern richtig, als Gerbstoff mit alkalischer Kupferlösung *in der Kälte* einen braunen Niederschlag giebt, der aber beim Kochen verschwindet um sogleich von rothem Kupferoxydul ersetzt zu werden.

Es sei aber schon hier bemerkt, dass nicht *alle* Gerbstoffe eine alkalische Kupferlösung reduciren, und es ist wohl anzunehmen, dass FISCHER in der That einen nichtreducirenden Gerbstoff vor sich gehabt hat. Dass aber die gewöhnliche Galläpfelgerbsäure, die bekanntlich von den meisten Chemikern als eine Verbindung aus Traubenzucker und Digallussäure aufgefasst wird, die FEHLINGSCHE Lösung reducirt, davon kann sich ein jeder leicht autoptisch überzeugen, und dies wird auch von Chemikern wie RICHTER, ROSCOE, BELLSTEIN u. A. hervorgehoben. A. SONNENSCHNIG (Dingl. p. 7. 256, 555) hat sogar die FEHLINGSCHE Lösung benutzt um das Tannin quantitativ zu bestimmen, wobei er fand, dass 1 g. Kupferoxyd 0,41269 g. Tannin entspricht. Ausser den, wenn ich so sagen darf, konventionellen Gerbstoffen giebt es indessen im Pflanzenreiche eine beträchtliche Anzahl Verbindungen, die ebenfalls eine alkalische Kupferlösung reduciren, und FISCHER selbst weist in dieser Hinsicht auf die Glycoside hin, die er, wie es mir scheint, ziemlich dogmatisch als mit den Kohlenhydraten physiologisch gleichwertige Substanzen bezeichnet. Eine Reduction der FEHLINGSCHE Lösung kann aber auch durch Verbindungen veranlasst werden, die gar keine Glycose enthalten, wie es andererseits viele Glycoside giebt, die sich in dieser Hinsicht als völlig wirkungslos erweisen.

¹⁾ So STRASBURGER, Das botanische Praktikum, und POULSEN, Mikrochemie.

²⁾ A. FISCHER: Glycose als Reservestoff der Laubbölzer. Botan. Zeit. 1888 N:o 26. — In der später erschienenen Abhandlung desselben Verfassers (Beiträge zur Physiologie der Holzgewächse, in Pringsh. Jahrb. Band XXII, Heft. I) finden sich, was die Untersuchungsmethode betrifft, keine Aenderungen oder Zusätze.

³⁾ Angewandte Pflanzenanatomie I.

Die folgende Tabelle ¹⁾, in welcher auch einige noch nicht im Pflanzenreiche angetroffenen Stoffe aufgenommen sind, mag zur vorläufigen Orientierung dienen.

Die Fehlingsche Lösung wird reducirt

a) durch Körper, die mit verdünnten Mineralsäuren keine Glycose abspalten, folglich glycosefrei sind:

Resorcin	Quercitin (Æsculus, Hippophaë, Calluna u. a.)
Hydrochinon	
Brenzcatechin (in Blättern der Ampelopsis hederacea)	Scopoletin (Scopolia japonica)
Homopyrocatechin	Rhamnetin
Pyrogallol	Kämpferid } (Alpinia-Arten)
Phloroglucin	Galangin }
Oenoglucin	Olivil (im Gummi des Olivenbaumes)
Gallussäure (in den Blättern von Arctostaphylos uva ursi und vielen anderen Pflanzen)	Pikrotoxin } (im Menispermum Cocculidius)
	Pikrotin }
Dioxynaphtalin	Quassiin } (Quassia amara u. excelsa)
Æsculetin	Quassiasäure }
Æsculetinhydrat	Fraxinusgerbsäure
Daphnetin	Verbindung $C_{20}H_{32}O_{11}$ (in Fraxinusblättern)
Glycyrrhizinsäure (in Glycyrrhiza glabra und glanduligera)	Der Gerbstoff der Hopfenzapfen
Ferula-säure	Acetol
	Benzoin u. s. w.

b) durch *Glycoside* wie

Æsculin	Quercitrin (Quercus tinctoria, Æsculus Hippocastanum, Humulus, Fraxinus u. a.)
Daphnin	
Robinin (Robinia Pseud-Acacia)	Das Glycocid in den Blüten von Cichorium Intybus.
Xantho-rhamnin (Rhamnus-Arten)	
Murrayin (Murraya exotica)	Ratanhiagerbsäure u. a. (Krameria triandra)
Granatgerbsäure (Punica Granatum)	
Filixgerbsäure (Aspidium Filix Mas)	

¹⁾ Diese Verzeihung ist theils nach eigenen Untersuchungen, theils nach RICHTER, BIELSTEIN, u. A. aufgestellt worden.

Dagegen wird die Fehlingsche Lösung nicht reducirt von

Saligenin	Floridzin
Salicin	Saponin
Arbutin	Kumarin
Amygdalin	Protocatechusäure u. a.

Es giebt also im Pflanzenreich eine beträchtliche Anzahl Stoffe, die, ohne Glycosen oder Glycoside zu sein, eine alkalische Kupferlösung reduciren; es sind zum grössten Theile aromatische Verbindungen, die wenigstens zwei Hydroxyle enthalten. Unter den Glycosiden finden sich viele, welche die FEHLINGSCHES Lösung nicht affeiren, aber auch solche, die sich wie Glycose verhalten. Es scheint indessen sehr wahrscheinlich, dass es bei den reducirenden Glycosiden nicht die Glycose, sondern der säure- resp. alkohol- oder phenolartige Bestandtheil ist, welcher die Kupferoxydul-ausscheidung bewirkt, dass somit die Glycose ihr Reduktionsvermögen aufgibt, wenn sie sich mit einem anderen Körper zu einem Glycosid verbindet ¹⁾. Dagegen wirkt in der Regel der phenol- (alkohol- oder säure-) -artige Bestandtheil stets reducirend,

¹⁾ Hier einige Worte über die Ursache dieser Verhältnisse.

MICHAEL, (Ber. d. d. chem. Ges. Bd. 14 p. 2101) der einige Glycoside künstlich dargestellt hat, glaubt, dass der Traubenzucker seine reducirende Eigenschaft nicht der Formylgruppe verdanke, sondern dass die der Oxydation zugänglichste Stelle des Traubenzuckers in einer der beiden in der Mitte liegenden sekundären Carbinolgruppen sich befinde. Ersetzt man nun, räsonnirt Michael, das am leichtesten angreifbare Wasserstoffatom dieser Carbinolgruppe durch ein gegen Metallsalze beständiges Radical, so ist die grössere Beständigkeit der neuen Verbindung dem Traubenzucker gegenüber leicht verständlich.

Meinerseits kann ich mich dieser Erklärung nicht anschliessen, u. a. weil ich mit KILIANI (Ber. d. deutsch. chem. Ges. Bd. 14 p. 2330) es für sehr berechtigt halte, das Reduktionsvermögen des Traubenzuckers in die Formylgruppe zu verlegen. Dagegen scheinen mir die Aldehyde der Fettreihe in dieser Hinsicht eine gewisse Analogie darzubieten. Wenn man nämlich in CH_3CHO das Methyl durch Phenyl ersetzt, wird das Reduktionsvermögen des Äthylaldehyds aufgehoben, was übrigens dahin verallgemeinert werden kann, dass die *fetten*, nicht aber die aromatischen Aldehyde eine Reduction bewirken. (Vergl. TOLLENS, Ber. d. d. chem. Ges. Bd. 14 p. 1950.) Die Synthese der Glycoside aus Acetochlorhydrase beweist, dass der phenolartige Bestandtheil das der Formylgruppe angrenzenden Hydroxyl ersetzt, und es ist dann wohl anzunehmen, dass, ähnlich wie bei den Aldehyden der Eintritt eines aromatischen Radicals die Aufhebung des Reduktionsvermögens der Formylgruppe bewirkt, dies auch bei den Glycosen der Fall sei, besonders da die Reduktionsunfähigkeit des Zimmtaldehyds zur Genüge beweist, dass die Einwirkung des Phenyls in diesem Falle sich über mehrere Kohlenstoff-atome hin erstrecken kann.

obwohl es auch Beispiele nicht-reducirender Glycoside giebt, deren Bestandtheile jeder für sich eine alkalische Kupferlösung reduciren. Das Reducionsvermögen des Glycosides hängt also nicht von der Glycose, sondern vom Phenole (oder der Säure) ab.

Das Salicin besteht aus Glycose und Saligenin, welches letztere die FEHLINGSCHER Lösung nicht reducirt, und das Glycosid ist folglich auch in dieser Hinsicht wirkungslos. Ähnlich verhalten sich Populin, Amygdalin, Saponin und andere Glycoside, die aus Glycose und einem nicht reducirenden Bestandtheile zusammengesetzt sind. Wenn sich Glycose mit Hydrochinon zu Arbutin verbindet, geben beide Körper das Reducionsvermögen auf, so dass der entstandene Glycosid mit alkalischer Kupferlösung nicht reagirt. Wie das Arbutin verhalten sich auch viele phloroglucinhaltige Glycoside wie Phloridzin u. a.

Dagegen reducirt das Xantho-rhammin, das aus Glycose und reducirendem Rhamnetin zusammengesetzt ist; dasselbe ist auch der Fall bei Æsculin, Daphnin, Quercitrin u. a.

Bei der Glycosidbildung ist noch ein anderer Umstand zu beachten. Der Saligenin, welcher sich mit Glycose zu Salicin verbindet, ist, obwohl zu seiner chemischen Constitution weit von den Gerbstoffen verschieden, doch mikrochemisch nicht von ihnen zu trennen; mit Eisensalzen giebt er eine schöne Blaufärbung, von doppelt-chromsaurem Kali wird er in Form eines braunen voluminösen Niederschlages gefällt, mit Bleiessig erhält man einen weissen Niederschlag. Es ist daher meiner Meinung nach sehr wahrscheinlich, dass der Gerbstoff, welcher in der Rinde und den Blättern der Salixarten enthalten ist, wenigstens zum Theile aus Saligenin besteht ¹⁾. Wenn aber der Saligenin mit Glycose sich zu Salicin verbindet, dann verliert er seine gerbstoffähnlichen Eigenschaften; das Salicin wird nämlich weder von Eisenchlorid gefärbt noch giebt es mit $K_2Cr_2O_7$ oder anderen Gerbstoffsreagentien einen Niederschlag.

Es ist nicht ohne Interesse von diesem Gesichtspunkte aus die MÖLLERSCHER Hypothese über die physiologische Rolle des Gerbstoffs in Betrachtung zu

¹⁾ Dass der in den Salixblättern enthaltene Gerbstoff mit Eisensalzen eine grüne, während Saligenin eine blaue Färbung erzeugt, bedeutet dabei nichts, da für manche Fälle der Farbenton von der neutralen resp. alkalischen oder sauren Reaction des Zellsaftes abhängt. So kann man z. B. die schöne Blaufärbung, die man mit Tannin und Eisenchlorid erhält, leicht ins Grüne überführen, wenn man in die Lösung einige Kristalle Zitronensäure hineinlegt.

ziehen. MÖLLER geht bei seinen Auseinandersetzungen ¹⁾ von dem Umstande aus, dass es in vielen Fällen nicht gelingt, Zucker nachzuweisen, wo man doch bestimmt darauf rechnen kann, Kohlenhydrate auf der Wanderung vor sich zu haben. In diesen Fällen glaubt MÖLLER, dass die Kohlenhydrate nicht als Zucker, sondern als Gerbstoff-glycoside wandern und somit sich der Beobachtung mit FEHLINGSCHER Lösung entziehen. Diese Hypothese enthält von rein chemischem Standpunkte aus insofern einen wahren Kern, als ja bei der Glycosidebildung das Reducionsvermögen der Glycose aufgehoben wird und somit die Glycose in dieser Form ihren Weg durch die Leitungsbahnen durchmachen kann, ohne mit alkalischer Kupferlösung zu reagiren. Der Gedankengang MÖLLERS ist aber (abgesehen von Einwänden physiologischer Art) logisch unrichtig, erstens weil die Glycosen sehr gut als nichtreducirende Disaccharide wandern können, zweitens weil eine ganze Reihe Glycoside und Gerbstoffe die FEHLINGSCHER Lösung reduciren. Uebrigens spricht MÖLLER in der alten gewöhnlichen Weise von "den Gerbstoffen" als physiologisch gleichwerthigen Substanzen, Grund genug warum man seine Auseinandersetzungen mit einer gewissen Skepsis aufnehmen darf.

Es mögen einige Beispiele diese Erläuterungen illustriren. Das Salicin, welches in der Rinde und den Blättern der Salix-arten sich vorfindet, besteht zu 58 pCt aus Glycose, die mit FEHLINGSCHER Lösung nicht reagirt; ebenso wenig reducirt das Arbutin, das doch 60 pct Glycose enthält. Ähnlich verhalten sich z. B. Floridzin, Saponin, Solanin, der Gerbstoff der Ampelopsis (nach MÖLLER Glycose und Protocatechusäure?) etc.

Andererseits giebt es auch zahlreiche Beispiele gerade entgegengesetzter Verhältnisse. Die eigenthümlichen Schläuche im Stamme des Humulus Lupulus führen einen Stoff, der eine intensive Kupferreduction bewirkt, der aber auch mit $K_2Cr_2O_7$, Eisensalzen und dergleichen sich als ein Gerbstoff erweist. Man hat also hier a priori kein Recht auf Glycose zu schliessen, und in der That ist es auch durch die Untersuchungen der Chemiker bekannt, dass der Hopfengerbstoff die FEHLINGSCHER Lösung reducirt. Es lässt sich also über das Vorhandensein der Glycose in den betreffenden Schläuchen zur Zeit nichts mit Bestimmtheit sagen.

¹⁾ H. MÖLLER, Weitere Mittheilungen über die Bedeutung der Gerbsäure für den Stoffwechsel der Pflanze (in Mittheilungen des Naturwissenschaftlichen Vereins für Neu-Vorpommern und Rügen in Greifswald, 1887).

In der Blütenstandachse verschiedener Primula-Arten (*P. farinosa*, *Stuartii*, *japonica*, *caschemiriana* u. a.) finden sich in Rinde und Mark lange Zellenzüge, die, wenn sie mit FEHLINGSCHER Lösung behandelt werden, ganz von Kupferoxydulkörnern erfüllt sind, die also der gewöhnlichen Ansicht nach erhebliche Glycosemengen enthalten würden. Eben dieselben Zellenzüge erweisen sich aber auch als sehr gerbstoffreich, und man ist daher, so lange der Chemismus dieses Stoffes noch unbekannt ist, durchaus unberechtigt auf Glycose zu schliessen.

Ein anderes Beispiel! Die Rinde der Rosskastanie wird von A. FISCHER ¹⁾ als sehr glycosereich bezeichnet, und in der That erhält man, wenn man sie mit FEHLINGSCHER Lösung behandelt, einen sehr reichlichen Kupferoxydulniederschlag. Dieser Niederschlag befindet sich aber eben in jener Rindenzone die mit Eisensalzen gefärbt wird. Da nun die Rinde ausser Fraxin und einem Gerbstoff, deren Verhalten zu FEHLINGSCHER Lösung unbekannt ist, Æsculin, Æsculetin, Æsculetinhydrat und Phloroglucin enthält, da ferner die vier letztgenannten Stoffe sämmtlich eine alkalische Kupferlösung reduciren, ist man nicht berechtigt den Oxydulniederschlag in der Rinde, wie es FISCHER thut, auf Rechnung der Glycose zu schreiben; im Gegentheil ist es sogar wahrscheinlich, dass die Rinde keine oder nur unbedeutende Quantitäten Glycose enthält, was auch aus den Untersuchungen ROCHLEDERS hervorzugehen scheint. — Beiläufig sei bemerkt, dass ich bei Æsculus (im März) recht beträchtliche Glycosemengen in den Gefässen gefunden habe.

Die Rinde des *Quercus pedunculata* wird auch von FISCHER als sehr glycosereich angegeben. Die Eichenrinde enthält nach ETTI ²⁾ neben "sehr geringen Mengen Glycose" Eichengerbsäure, Gallussäure, Ellagsäure, Lävulin und Quercit. Von diesen Verbindungen reduciren wenigstens die drei (Gallussäure, Lävulin, Quercit) eine alkalische Kupferlösung, und der weitaus grösste Theil des ausgeschiedenen Kupferoxyduls dürfte also nicht durch Glycose, sondern durch ganz andere Stoffe niedergeschlagen sein.

Auch die Rinde von *Fraxinus* bezeichnet FISCHER als glycosereich. Dies ist wohl möglich, allein es ist nicht zu vergessen, dass in den *Fraxinus*-Blättern zwei Verbindungen enthalten sind, die *Fraxinus*-Gerbsäure und die Verbindung $C_{20}H_{32}O_{11}$, welche keine Glycose enthalten, wohl aber eine alkalische

¹⁾ l. c. p. 410.

²⁾ Berichte d. deutsch. chem. Gesell. Bd. 14.

Kupferlösung reduciren. Dass diese Stoffe auch in der Rinde vorkommen, ist wohl sehr wahrscheinlich, jedenfalls muss man bei Untersuchungen der Blätter auf die betreffenden Verbindungen Rücksicht nehmen.

Es sei auch hier auf die Untersuchungen WAAGES ¹⁾ hingewiesen, aus welchen es sich ergeben hat, dass viele Gefässkryptogamen, Gymnospermen und Choripetalen erhebliche Mengen Phloroglucin enthalten, und zwar sowohl in dem Rindenparenchym und dem Marke wie auch in den Laubblättern (Epidermis, Mesophyll) und den Sexualorganen. Nach den Beobachtungen des genannten Verfassers scheint es auch sehr wahrscheinlich, dass man in dem Phloroglucin ein Nebenprodukt des Stoffwechsels vor sich hat, also einen Körper, der in physiologischer Hinsicht zum Traubenzucker im schroffsten Gegensatze steht. Das Phloroglucin reducirt indessen die FEHLINGSCHER Lösung, und WAAGE, der auf dieses Verhältniss aufmerksam macht, mahnt auch zum vorsichtigen Gebrauche der FEHLINGSCHEN Lösung als mikrochemisches Zuckerreagens ²⁾.

Diese Beispiele, die schon auf dem gegenwärtigen Standpunkte der Phytochemie sich leicht vervielfältigen lassen und derer mit steigender phytochemischer Erkenntniss sich immer Mehrere herausstellen werden, mögen genügen um zu zeigen wie unzuverlässig in der That die FEHLINGSCHER Zuckerreaction ist! Es erhebt sich dann ganz natürlich die Frage, ob es nicht andere Reactionen giebt, die besser zum Ziele führen. Werfen wir einen Blick auf die bisher gebräuchlichen Zuckerreactionen.

Das BARFOEDSCHE Reagens (mit Essigsäure angesäuertes Kupferacetat) bietet für den betreffenden Zweck einige Vortheile dar. Es ist nämlich der Fall, dass nicht wenige Stoffe, welche die FEHLINGSCHER Lösung reduciren, das BARFOEDSCHE Reagens nicht afficiren. Dies trifft z. B. für das Phloroglucin, das Æsculin, den Quercit u. a. zu. Indessen reduciren doch viele Verbindungen, die den Kohlenhydraten sehr fern stehen, wie Hydrochinon, Resorcin u. a., so dass dies Reagens, abgesehen von der geringeren Empfindlichkeit, nur eine ziemlich beschränkte Verwendung beanspruchen kann.

In *Phenylhydrazin* haben die Chemiker ein Reagens kennen gelernt, das für die allgemeine Chemie der Kohlenhydrate ausserordentlich gute Dienste geliefert hat, das aber für mikrochemische Zwecke ganz unbrauchbar ist. Um

¹⁾ Berichte der deutsch. botan. Gesellschaft Bd. VIII (1890) p. 250–294.

²⁾ l. c. p. 277.

eine Reaktion mit demselben zu erhalten, muss man bekanntlich bis zu einer Stunde auf dem Wasserbade erwärmen, und in dieser Zeit diffundiren grosse Mengen der Glycose aus den Geweben in das umgebende Medium hinaus, es sei denn, dass man mit ganzen Pflanzentheilen oder mit Schnitten operirt. Dazu kommt, dass zahlreiche Gerbstoffe mit Phenylhydrazin Niederschläge geben, die mikrochemisch kaum von den Osazonen zu unterscheiden sind.

Ein anderes Reagenz, das man chemischerseits benutzt hat, ist eine alkalische Lösung der *p*-Diazobenzolsulfonsäure, die mit Glycosen eine schöne Rothfärbung hervorbringt. Diese tritt aber auch bei den meisten Gerbstoffen ein, so dass dies Reagenz mikrochemisch durchaus unbrauchbar ist. Dasselbe gilt auch von der *Pikrinsäure*, die von Glycosen in alkalischer Lösung zu Pikraminsäure reducirt wird, eine Reduction die auch von verschiedenen Gerbstoffen bewirkt wird. Die von MOLISCH eingeführte Naphtol-, resp. thymol-Reaction besitzt auch eine allzuweite Wirkungssphäre, um hier in Betracht zu kommen. O. SCHMIDT ¹⁾ und M. RUBNER ²⁾ empfehlen eine ammoniakalische Bleilösung, die mit Glycosen je nach der Concentration einen weissen, gelben oder rothen Niederschlag giebt, was aber auch bei Tannin eintritt.

Nicht besser gelingt es, wenn man das Reduktionsvermögen der Gerbstoffe durch chemische Eingriffe zerstören will. Bekanntlich werden die Gerbstoffe von verschiedenen Metallsalzen (Kupfer, Blei, Wismuth) gefällt, diere Niederschläge wirken aber ebenfalls reducirend. Von doppelt chromsaurem Kali werden die meisten Gerbstoffe zu braunrothen voluminösen Niederschlägen oxydirt; kocht man einen solchen Niederschlag mit dem FEHLINGSCHEN Reagenz, wird er gelöst, allein aus der Lösung scheidet sich sofort rothes Kupferoxydul ab. Dagegen verbindet sich *Gelatine* mit verschiedenen Gerbstoffen in solcher Weise, dass der entstandene Niederschlag nicht mehr eine alkalische Kupferlösung afficirt. Es werden indessen nicht alle Gerbstoffe von Gelatine-lösungen gefällt, und ausserdem treten hier noch grössere Schwierigkeiten (von der Diffusion herrührend) als beim Phenylhydrazin auf. Immerhin dürfte doch diese Methode für makrochemische Zwecke eine gewisse Beachtung verdienen.

Es ergibt sich aus diesen Erwägungen, dass es zur Zeit keinen generellen Weg zu reinen Zuckerreactionen gibt. So ist man genöthigt in jedem speciellen Falle den Chemismus der betreffenden Pflanze sich möglichst klar

¹⁾ Annalen d. Pharm. u. Chemie, Bd. 119 p. 92.

²⁾ Zeitschr. f. Biol., 20 p. 397.

zu machen, spez. nachzusehen, ob in den Geweben andere reducirende Stoffe als Kohlenhydrate vorhanden sind. Es ist dieser Ausweg freilich kein geebener, allein der einzige, wenn man nicht in bedenkliche Irrthümer verfallen will.

Auch eine andere, obwohl nicht so weitergreifende Confusion mikrochemischer Art können die Gerbstoffe verursachen. Es ist nämlich wie schon AF KLERCKER ¹⁾ hervorgehoben hat der Fall, dass man mit verschiedenen Gerbstoffen fast sämtliche Eiweissreactionen erhalten kann, und obgleich dies Verhältniss rel. selten mikrochemische Täuschungen veranlasst hat, dürfte es doch einer kurzer Besprechung verdienen.

Von dem MILLONSCHEM Reagenz ist es bekannt, dass die Bedingung für das Eintreten der Reaction nur ein einfach hydroxylierter Benzolkern ist; so giebt z. B. das gewöhnliche Phenol mit diesem Reagenz eine sehr deutliche Rothfärbung, was auch bei den meisten Gerbstoffen eintritt. NICKEL behauptet (in seiner lehrreichen Schrift *Die Farbenreactionen der Kohlenstoffverbindungen*), dass die mit den Gerbstoffen erhaltene Rothfärbung bei der Erwärmung vorübergehe, was meiner Erfahrung nach nicht immer zutrifft.

Concentrirte Salpetersäure, welche die Proteinstoffe gelb färbt, ruft in Gerbstoff-reichen Zellen sofort eine Gelbfärbung hervor, deren Intensität mit Ammoniak sehr zunimmt.

Von starker Salz- und Schwefelsäure werden viele Gerbstoffe ähnlich wie die Eiweissstoffe gefällt. Bei dem RASPAIL'schen Reagenz (Zucker und concentrirte Schwefelsäure) ist zu bemerken, dass eine Unzahl aromatischer Verbindungen rothe resp. violette Färbungen mit concentrirter Schwefelsäure hervorrufen.

Auch finden sich Beispiele dafür, dass Gerbstoffe beim Kochen mit 0% NaCl-lösung coaguliren (Der Gerbstoff der Hopfenzapfen).

Das schon gesagte dürfte zu dem Ausspruch berechtigen, dass man auch bei der Konstatirung von Eiweiss eine nicht geringe Vorsicht nöthig hat, um so mehr als die Eiweiss-Reactionen in manchen Fällen ausbleiben, wo man doch bestimmt darauf rechnen kann, Eiweiss. Stoffe vor sich zu haben. Speziell dürfte bei Gegenwart des Gerbstoffs das Feststellen im Zellsafte gelösten Eiweisses zu den schwierigsten Fragen der Mikrochemie gehören ²⁾.

¹⁾ J. AF KLERCKER, Studien über die Gerbstoff-vacuolen (Bihang till K. Vet.-Akad. Handl. Bd. 13 N:o 3 Stockholm 1887).

²⁾ Diese Frage ist schon von AF KLERCKER kritisch besprochen worden a. a. O. p.

Es sei in diesem Zusammenhang auch auf eine andere Täuschung hingewiesen, die von den Gerbstoffen verursacht werden kann. Ich meine die Geneigtheit vieler Cellulosemembranen nach dem Tode des Plasmas sich mit Gerbstoffen zu infiltrieren, wonach sie gegen concentrirte Schwefelsäure sich wie verkorkte Membranen verhalten.

Eine analoge Erscheinung ist schon von TSCHIRCH (Angewandte Pflanzenanatomie Bd. I. p. 178) mit folgenden Worten angedeutet worden: "An diese Stelle möchte ich nicht unterlassen, darauf hinzuweisen, dass auch nicht verkorkte Membranen, besonders solche, welche mit Farbstoffen oder Harzen (Umgebung der Vittæ der Umbelliferen, Samenhaut der Muscatnuss) infiltrirt oder in Humificirungsprocesse begriffen sind, oftmals gegen Schwefelsäure resistent erscheinen. Derartige Membranen finden sich besonders bei Drogen sehr häufig".

Noch deutlicher lässt sich ein analoges Verhältniss bei Spiritusmaterial gerbstoffhaltiger Pflanzen spez. von verschiedenen Primulaceen beobachten. In der Blütenstandachse der *Primula farinosa* z. B. findet man auf dem Querschnitte sowohl in der Rinde und dem Mark als auch im Phloëm eine beträchtliche Anzahl Zellen, die von einem weissgelben, anscheinend coagulirten Inhalt erfüllt sind, und deren Membran gegen Schwefelsäure vollkommen resistent sich erweist. Auch gegen Chromsäure verhält sie sich ähnlich wie eine verkorkte Membran. Der Inhalt dieser Zellen reducirt die FEHLINGSCHES Lösung, giebt mit MILLONS Reagenz eine Rothfärbung, mit Salpetersäure und Ammoniak die Xanthoprotein-Reaction und würde demnach aus Glycose und Eiweiss-Stoffen bestehen. Man würde also hier verkorkte, von Eiweiss und Zucker gefüllte Idioblasten vor sich haben — eine, physiologisch genommen, wahrhaft monströse Erscheinung; es sind aber ganz gewöhnliche Gerbstoffzellen, die als solche freilich interessant genug sind ¹⁾, deren Membran aber eine normale Cellulosemembran ist, und von deren Inhalt sich zur Zeit kaum etwas anderes sagen lässt, als dass er aus Plasma und einem eisenbläuenden Stoffe besteht.

Behandelt man nämlich Schnitte von frischem, lebendem Material mit conc. Schwefelsäure, erblickt man von den eben genannten resistenten Membranen durchaus nichts. Nur die Kutikula, die kutikularisirten Schichten der Epidermis und die verholzten Elemente bieten der Schwefelsäure einigen Wi-

¹⁾ Eine ausführliche Besprechung der Gerbstoffzellen der Primulaceen werde ich an anderem Orte geben.

derstand. Die betreffenden Membranen haben also erst nach dem Tode ihre Resistenz bekommen und verdanken diese offenbar dem Gerbstoff, der, wie man mit Eisenchlorid leicht nachweisen kann, die Membranen imprägnirt. Beim Tode des Plasmas ist der im Zellsafte gelöste Gerbstoff durch das Plasma diffundirt und ist von der Membran aufgesogen worden. Der Gerbstoff, der von concentrirter Schwefelsäure niedergeschlagen wird, schützt die Membran gegen die Schwefelsäure, etwa wie Bleisulfat metallisches Blei gegen Einwirkung von der Säure bewahrt. — Der Inhalt der betreffenden Zellen wird von sämtlichen Gerbstoffreagenzien gefällt; was unter solchen Umständen von dem Zucker- und Eiweissgehalt der betreffenden Elemente zu sagen ist, geht aus den obigen Auseinandersetzungen zur Genüge hervor.

FISCHER giebt in seinen schon erwähnten Untersuchungen an, dass er in verschiedenen Zellwänden mit dem FEHLINGSCHEN Reagenz einen Zuckergehalt nachweisen konnte. Unter den von FISCHER aufgeführten Beispielen habe ich spez. *Celtis* untersucht, wo nach unserem Autor erhebliche Zuckermengen in den Wänden der Bastfasern sich vorfinden sollen. Die betreffenden Membranen nehmen aber mit doppelt chromsaurem Kali eine deutliche Gelbfärbung an, enthalten also einen gerbstoffähnlichen Körper, der ja sehr wohl die Reduction bewirkt haben kann. Dies wird um so mehr glaublich, als ein nach dreistündigem Stehen genommener (abs.) alkoholischer Auszug eines kleinen *Celtis*-zweiges eine sehr deutliche Reduction bewirkte, was wahrscheinlich auf das Vorhandensein einer reducirenden Nichtglycose hindeutet. Dass der von FISCHER in den Membranen der *Fraxinus*-Rinde erhaltene Niederschlag auch etwas problematisch ist, dürfte aus dem schon gesagten hervorgehen, besonders wenn man sich vergegenwärtigt, dass die Zellen durch das Liegen in einer concentrirten Kupfersulfatlösung rasch getödtet werden, wonach die Membranen leicht genug mit — in diesem Falle reducirender *Fraxinus*gerbsäure — sich imprägniren.

Es sei mir schliesslich gestattet an diesem Orte über ein Zuckerreagenz, von dem ich mich seit einiger Zeit bediene, etwas näheres zu berichten. Obwohl in rein chemischer Beziehung der FEHLINGSCHEN Lösung wenig überlegen, gewährt es doch in physikalischer Hinsicht für gewisse Fälle recht erhebliche Vortheile.

Es verhält sich dies Reagenz der FEHLINGSCHEN Lösung gegenüber etwa wie das KLERCKERSCHE Reagenz zum MOLLSCHEN: es ist nämlich aus gleichen Volumen concentrirter alkoholischer Kupferacetat-Lösung und starker alkoholischer Natronlösung zusammengesetzt. Um bei der Lösung in Alkohol die Zerlegung des Kupferacetats zu verhüten, versetzt man den Alkohol mit ein wenig Essigsäure, und zu der in dieser Weise hergestellten klaren Kupferacetatlösung giesst man, um das Niederschlagen des Kupferoxydhydrats zu verhindern, einige Tröpfchen Glycerin. Dann wird ein gleiches Volumen alkoholischer Natronlösung zugegeben, und das Reagenz ist fertig.

In diese Lösung werden die zu untersuchenden Pflanzentheile niedergetaucht und je nach ihrer derberen oder zarteren Beschaffenheit längere oder kürzere Zeit darin gelassen. Dann kocht man auf, was am besten auf dem Wasserbade geschieht, und findet nun den Kupferoxydulniederschlag gerade in jenen Zellen, wo die reducirende Substanz sich vorfand.

Der Vortheil dieser Methode ist leicht einzusehen. Ein Jeder weiss, dass, wenn man Pflanzentheile in die FEHLINGSCHEN Lösung hineintaucht, die Glycose sehr rasch in das Medium hinausdiffundirt, während dagegen Schnitte, besonders aus zarteren Geweben, oft in sehr kümmerlicher Weise zerrissen werden. Bei Anwendung einer alkoholischen Kupferlösung werden die Pflanzentheile sogleich gehärtet, und die Glycose bleibt ihrer Unlöslichkeit in Alkohol zufolge gerade in jenen Zellen wo sie während des Lebens sich befand. In dieser Weise gelingt es oft recht hübsche Präparate da zu erhalten, wo man sich sonst vergebens bemühte.

Was die Empfindlichkeit des Reagenzes betrifft, scheint es der FEHLINGSCHEN Lösung nicht erheblich nachzustehen und ist dem BARFOEDSCHEN Reagenz entschieden überlegen. Dagegen wird das Reagenz von verschiedenen Körpern, welche die FEHLINGSCHEN Lösung reduciren, nicht angegriffen (Æsculin u. a.), doch dürfte man diesem Verhältnisse nicht zu grosses Gewicht beimessen. Bemerkenswerther scheint es mir, dass eine grosse Zahl jener reducirenden Nicht-Glycosen in Alcohol sehr leicht löslich sind, sodass erhebliche Quantitäten dem Pflanzentheile durch Alcohol entzogen werden, während die Glycose zurückbleibt. Vielleicht kann man in gewissen Fällen auf diesem Wege gute Resultate erhalten, natürlich nur wenn man in chemischer Hinsicht die nöthigen Kenntnisse besitzt und vor voreiligen Generalisationen sich verwahrt.

Lund, Botanisches Institut, März 1892.

