Realschule vor dem Holstenthore

zu

Hamburg.

Ostern 1892 — Ostern 1893.

Über die Stellung der Gerbsäuren im Stoffwechsel der Pflanzen.
Von Georg Mielke, Dr. phil.

Hamburg, 1893.

Gedruckt bei Lütcke & Wulff, Eines Hohen Senates, wie auch des Johanneums Buchdruckern.

1893. Progr. Nr. 732.

9ha 25 (1893) 16 732 b

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf

UNIVERSITÄTS- UND LANDESBIBLIOTHEK DÜSSELDORF

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

Über die Stellung der Gerbsäuren im Stoffwechsel der Pflanzen.

Von

Georg Mielke,

Dr. phil.

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

Die Pflanzenphysiologie ist eine verhältnismäßig junge Wissenschaft. Ihr Ursprung läßt sich auf die epochemachende Entdeckung des Sauerstoffs durch Pristley im Jahre 1774 zurückführen, durch welche auch die Chemie außerordentlich gefördert wurde. Nachdem Pristley die Darstellung des Sauerstoffs aus Quecksilberoxyd gelungen war, fand er bald darauf auch, daß dieses Gas durch die Vegetation von den Pflanzen ausgeschieden wird.[1])

Die sichere Fesstellung der Grundzüge des Assimilationsprozesses der Pflanzen durch Théodore de Saussure im Jahre 1804[2]) war die unmittelbare Folge der Entdeckung Pristley's. Zu gemeinsamer Arbeit vereinigt, erzielten die Chemie und Pflanzenphysiologie am Anfange des Jahrhunderts glänzende Resultate.

Wenn in der Folge auch verschiedene Abteilungen der Pflanzenphysiologie sich selbständig entwickeln konnten, so wird doch die Lehre von den Nährstoffen, der Stoffumwandlung und der Atmung der Pflanzen immer von den Fortschritten der Chemie abhängig bleiben. Über die Entstehung und Umwandlung der für das Pflanzenleben so wichtigen Kohlenhydrate, Gerbsäuren, Eiweißstoffe und Alkaloïde werden wir erst dann sicheren Aufschluß erhalten, wenn ihre Konstitution in allen Einzelheiten erforscht und es gelungen sein wird, sie in Atomgruppen aufzulösen, deren Reaktionen bekannt sind. Von dieser Überzeugung muß jeder durchdrungen sein, der es unternimmt, die Entstehung und Umwandlungen chemischer Verbindungen im Stoffwechsel der Pflanze zu verfolgen. Leider vermag die chemische Forschung dem Pflanzenphysiologen nur für wenige Pflanzenstoffe nach dieser Richtung hin Anhaltspunkte zu geben. Viele Stoffe, die wichtige Glieder im Stoffwechsel der Pflanze sind, wie die Eiweißstoffe und zum Teil auch die Alkaloïde, sind für die wissenschaftliche Chemie vorläufig noch von untergeordneter Bedeutung, weil noch zahlreiche Vorarbeiten zu erledigen sind, ehe an ein erfolgreiches Studium dieser Körper selbst zu denken ist; andere, wie die Gerbsäuren, nehmen ein rein technisches Interesse in Anspruch. Dazu kommt, daß für die Entstehung und Umwandlungen chemischer Verbindungen im Pflanzenkörper andere Faktoren maßgebend sind, als im chemischen Laboratorium. Die synthetischen Methoden der organischen Chemie sind meist derart, daß ihre Verwirklichung im Pflanzenkörper ausgeschlossen ist. Zu den merkwürdigsten Synthesen, wenn man Umwandlungen der Kohlenhydrate so nennen darf, gehört die in neuester Zeit sicher festgestellte, im Pflanzenkörper, besonders im Blatte vor sich gehende Bildung von Phenolen und Phenolsäuren (Gerbsäuren) durch einen Prozeß, der neben der Assimilation einhergeht.

---

[1]) H. Kopp. Geschichte der Chemie. 1843. Bd. I. p. 240/241.

[2]) Th. de Saussure. Recherches chimiques sur la végétation. 1804.

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

Diese wichtige Entdeckung ist geeignet, in gleicher Weise anregend auf die Pflanzenphysiologie und Chemie zu wirken. Sie weist den Pflanzenphysiologen darauf hin, daß bei Untersuchungen über die Stellung der Gerbsäuren im Stoffwechsel der Pflanze die Entstehung derselben aus Phenolen resp. Kohlenhydraten in erster Linie berücksichtigt werden muß. Der Chemie eröffnet sie ein neues vielversprechendes Arbeitsfeld, denn es ist nicht zu bezweifeln, daß aus dem Studium dieser merkwürdigen, im Laboratorium künstlich noch nicht durchgeführten Bildung der Phenole aus Kohlenhydraten und ihrer mannigfachen Umwandlungen im Pflanzenkörper sich neue Methoden der Synthese, Substitution und Ätherbildung ergeben werden, die nicht nur für die Lehre von der Mechanik chemischer Umsetzungen sich mit Erfolg verwerten lassen, sondern auch praktische Bedeutung haben werden. Eine endgültige Lösung der Gerbstofffrage aber dürfen wir erwarten, wenn auch auf diesem, bisher arg vernachlässigten Grenzgebiete beider Wissenschaften sich Chemie und Pflanzenphysiologie wie am Anfange des Jahrhunderts zu systematischer Forschung die Hand reichen. —

Vorliegende Arbeit, welche aus dem Bedürfnisse des Verfassers hervorging, eine sichere Grundlage für das Studium der Kinogerbsäure zu gewinnen, die für die Myrtaceengattung Eucalyptus charakteristisch ist, macht nicht den Anspruch darauf, besonders dem Chemiker wesentlich Neues zu bieten, ihr Zweck ist, einen Beitrag zu liefern zum Verständnis des Zusammenhanges der Gerbsäuren mit den Kohlenhydraten und den aus ihnen hervorgehenden, der aromatischen Reihe angehörenden Stoffwechselprodukten.

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

I. Chemie der Gerbsäuren.

Unter Gerbsäuren im allgemeinen versteht man Pflanzenstoffe von zusammenziehendem Geschmack, welche die Eigenschaft haben, tierische Haut in Leder umzuwandeln und Leimlösungen zu fällen. Beide Eigenschaften sind so wenig scharf zu charakterisieren, daß sie, wie jetzt allgemein anerkannt wird, wohl für die Technik, aber nicht für die wissenschaftliche Chemie und Pflanzenphysiologie von Bedeutung sein können. Die anderen Eigenschaften der typischen Gerbsäure, des Tannins der Eichengallen, welche Braemer kritisch zusammengestellt hat,[1]) die Fällung der Eiweißstoffe und Alkaloïde, die Blaufärbung durch Ferrisalze, die Bildung unlöslicher Verbindungen mit Bleisalzen, Brechweinstein und Kaliumbichromat, die Speicherung von Anilinfarbstoffen, besonders Methylenblau, finden sich teils sämtlich, teils einzeln bei einer großen Anzahl im Pflanzenkörper vorkommender organischer Verbindungen. Gerade die von den Pflanzenphysiologen bei mikroskopischen Untersuchungen bevorzugten Erkennungsmittel, die Ferrisalze und das Kaliumbichromat, sind am wenigsten zum Nachweise des Tannins geeignet, weil eine große Anzahl der verschiedensten Körper, sofern sie zu den Phenolen und Phenolsäuren gehören und unveränderte Hydroxylgruppen enthalten, durch Eisenchlorid blau- resp. grüngefärbt werden und mit Kaliumbichromat einen rotbraunen Niederschlag geben. Die Wirkung des Kaliumbichromates auf die Gerbsäuren ist nicht in allen Fällen dieselbe. Einige liefern, besonders bei Anwesenheit freier organischer Säuren, Oxydationsprodukte (Purpurogallin $C^{20}H^{16}O^{9}$ und Coerulignon $C^{16}H^{18}O^{2}$ entstehen durch Oxydation des Pyrogallols und seiner Äther), andere, wie die Kastaniengerbsäure $C^{26}H^{24}O^{12}$, scheiden auf Zusatz von Kaliumbichromat zu ihrer wässrigen Lösung einen rotbraunen Niederschlag aus, bestehend aus einer Verbindung von Chromoxyd mit einem Oxydationsprodukte der Gerbsäure.[2])

Die erwähnten Reaktionen verschwinden bei allen Gerbsäuren und ihren Verwandten, sobald die in ihnen enthaltenen Hydroxylgruppen durch Säurereste oder Kohlenwasserstoffreste ersetzt sind.

Das einzige für das Tannin allein charakteristische Erkennungsmittel ist das bekannte von Gardiner vorgeschlagene Gemisch von Ammoniummolybdat mit konzentrierter Salmiaklösung, für welches Braemer[3]) die noch empfindlichere Mischung von Natriumwolframat mit Natriumacetat vorgeschlagen hat.

---

[1]) L. Braemer. Les tannoïdes Lyon 1890. p. 143ff.
[2]) Journal für praktische Chemie. Bd. 100. p. 346.
[3]) l. c. p. 163.

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

Die quantitative Bestimmung der Gerbsäuren mittels Kaliumsupermanganat, die gelegentlich auch von Pflanzenphysiologen in Anwendung gebracht worden ist, kann nur dann sichere Resultate geben, wenn es sich um vollkommen reine Gerbsäuren handelt oder beigemischte oxydierbare Stoffe besonders bestimmt und in Abzug gebracht werden.

Auch die gebräuchlichen Darstellungsmethoden der Gerbsäuren liefern selten reine Produkte und geben um so mehr zu Täuschungen Veranlassung, als es in den seltensten Fällen gelingt, die Gerbsäuren und ihre Abkömmlinge durch Krystallisation oder Destillation von beigemengten verwandten Körpern zu trennen. Außer der alten Methode von Berzelius: Ausfällen der Gerbsäure mit konzentrierter Schwefelsäure und Zerlegen des Niederschlages mit Baryum- oder Bleikarbonat, sind folgende zu nennen: [1])

1) Das Ausfällen der wäßrigen Auszüge mit Lösungen von Bleiacetat, Kupferacetat oder Brechweinstein und Zerlegen der Niederschläge mit Schwefelwasserstoff.

Diese Methode ist wenig empfehlenswert, weil außer den Gerbsäuren noch eine große Anzahl anderer organischer Verbindungen, wie z. B. von den Glycosiden das Aesculin, durch Bleiacetat niedergeschlagen werden. Deshalb ist vielfach eine fraktionierte Fällung durch Bleiacetat in Anwendung gebracht worden.

2) Die wäßrigen Auszüge werden mit Chininsalzen, am besten mit Chininacetat, niedergeschlagen und die alkoholische Lösung des Niederschlages wie vorher mit Bleiacetat und Schwefelwasserstoff behandelt. Die Reindarstellung kann durch gewöhnlichen Äther oder Essigäther, in einigen Fällen auch durch Kochsalzlösung bewirkt werden. Um Zersetzungen zu vermeiden, ist ein Abdampfen im Vacuum erforderlich.[2])

Aus der Unvollkommenheit der angeführten Darstellungsmethoden läßt es sich erklären, daß die Zusammensetzung vieler Gerbsäuren bisher noch nicht sicher festgestellt ist. Für jede Gerbsäure wird ein besonderes Verfahren zur Reindarstellung aufzusuchen sein.

Lange Zeit hielt man die meisten Gerbsäuren für Glycoside, d. h. ätherartige Verbindungen der Gallussäure mit Glycose, weil häufig Glycose als Spaltungsprodukt derselben nachgewiesen werden konnte. Seitdem durch Etti[3]) sicher festgestellt worden ist, daß chemisch reines Tannin keine Spur Zucker enthält oder abspaltet, und von demselben Beobachter das Auftreten von Glycose beim Erhitzen der Eichenrindengerbsäure auf eine Beimischnng von Laevulin zurückgeführt werden konnte,[4]) ist die Zahl der Gerbsäureglycoside immer geringer geworden, so daß jetzt nur noch die Kaffeegerbsäure und die Granatgerbsäure als unzweifelhafte Glycoside gelten. Die Kaffeegerbsäure $C^{15}H^{18}O^{8}$, eine in den Kaffeebohnen enthaltene, gummiartige, leichtlösliche Masse zerfällt beim Erhitzen mit verdünnten Säuren unter Wasseraufnahme in Kaffeesäure und Isodulcitan.

$$C^{15}H^{18}O^{8} + H^{2}O = C^{9}H^{8}O^{4} = C^{6}H^{3}.\overset{4}{O}H.\overset{3}{O}H\,CH{:}\overset{1}{C}H.COOH + C^{6}H^{12}O^{5}.$$

Die Granatgerbsäure $C^{20}H^{16}O^{13}$, in der Wurzelrinde von Punica granatum L., spaltet sich in Ellagsäure und Glycose:

$$C^{20}H^{16}O^{13} + H^{2}O = C^{14}H^{6}O^{8} + C^{6}H^{12}O^{6}$$

---

[1]) Husemann und Hilger, Pflanzenstoffe. Bd. I. p. 455.

[2]) Hlasiwetz und Pfaundler, Sitzungsber. d. Wiener Akademie (Mathem. naturw. Kl. (Bd. L).

[3]) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft. Bd. 14, p. 1820.

[4]) ibid. 14, p. 1826.

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

Zum sicheren Nachweise des Zuckers als eines Spaltungsproduktes der Gerbsäuren ist die sonst vielfach benutzte alkalische Kupferlösung, sogenannte Fehlingsche Lösung, nicht geeignet, weil auch viele Abkömmlinge der Gerbsäuren, besonders die aus den Gerbsäuren sich bildenden Phlobaphene (Rindenfarbstoffe), eine Reduktion derselben bewirken. Einen schärferen Nachweis erlaubt die von E. Fischer[1]) angegebene Zuckerreaktion mit Phenylhydrazin (Erhitzen mit der doppelten Menge salzsauren Phenylhydrazins, der dreifachen Menge Natriumacetat und der zwanzigfachen Menge Wassers im Dampfbade). Zölfell[2]), der die Phenylhydrazinreaktion zum Nachweise des Zuckers im gebundenen Zustande in den gerbstoffreichen Algarobillafrüchten von Caesalpinia brevifolia Benth. benutzte, hat eine Methode aufgefunden, die für die Erkennung von Gerbstoffglycosiden eine allgemeine Giltigkeit zu haben scheint. Der mittelst alkoholischen Äthers erhaltene Gerbstoff wird zur Vermeidung einer Zersetzung des Zuckers in der zwanzigfachen Menge zwei Prozent Schwefelsäure enthaltenden Wassers eine halbe Stunde lang schwach auf dem Wasserbade erwärmt. Die noch warme Flüssigkeit wird mit Bleiacetat im Überschuß gefällt, das Filtrat mit Natriumcarbonat neutralisiert, das ausgeschiedene Bleicarbonat abfiltriert und die von dem Niederschlage getrennte Flüssigkeit durch Eindampfen konzentriert. Ist an Gerbsäure gebundener Zucker vorhanden, so lassen sich nunmehr nicht nur die bekannten Zuckerreaktionen ausführen, die Reduktion der alkalischen Kupferlösung, die Abscheidung von metallischem Silber aus ammoniakalischer Silbernitratlösung, die Ablenkung der Polarisationsebene des Lichtes nach rechts in der, nötigenfalls durch Tierkohle entfärbten Flüssigkeit, sondern es entsteht auch beim Erwärmen derselben mit salzsaurem Phenylhydrazin im Dampfbade ein schön krystallisierendes Phenylglycosazon. Ferner liefert die Lösung mit einigen Tropfen einer 15—20 % alkoholischen α-Naphtollösung und 1—3 vol conc. Schwefelsäure versetzt eine violette Färbung, die auf Zusatz von Wasser in einen blauvioletten Niederschlag übergeht.[3])

Die typische Gerbsäure, das sogenannte Tannin $C^{14}H^{10}O^{9}$, welches als normales Stoffwechselprodukt im Pflanzenkörper verhältnismäßig selten beobachtet worden ist, findet sich häufig in den Gallen von Quercus infectoria Ol. und in den Knoppern, den Fruchtbechern von Quercus robur L. (Die chinesischen Gallen von Rhus semialata Murr enthalten nach A. Gautier[4]) ein Trigallussäure-Anhydrid $3\,C^{6}H^{2}.(OH)^{3}.COOH - 2\,H^{2}O = C^{21}H^{14}O^{13}$.). Die von H. Schiff[5]) ermittelte Zusammensetzung läßt das reine Tannin als ein ätherartiges Anhydrid der Gallussäure erscheinen. Das Vorhandensein von fünf Hydroxylgruppen ist durch die Darstellung einer wohlcharakterisierten Pentacetylverbindung durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler bewiesen worden. Die Formel des Tannins ist danach folgende:

$$C^{6}H^{2}\left\{\begin{matrix} OH & COOH \\ OH & OH \\ OH & OH \\ CO & \text{———}O \end{matrix}\right\}C^{6}H^{2}$$

[1]) Ber. d. d. chem. Gesellsch. Bd. 17, p. 579.
[2]) Archiv d. Pharmacie 1891. p. 123.
[3]) Molisch, Ber. d. d. chem. Ges. Referat Bd. 19, p. 746.
[4]) A. Gautier. Bull. soc. chim. 32. p. 619.
[5]) Annalen d. Chemie. Bd. 170. p. 43.

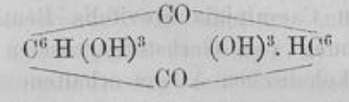
Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

Das Tannin ist ein Gallussäure-Gallyläther. Aus der Gallussäure $C^6H^2.\overset{5}{O}H.\overset{4}{O}H.\overset{3}{O}H.\overset{1}{C}OOH$. kann das Tannin künstlich dargestellt werden durch Erhitzen mit Phosphoroxychlorid oder Arsensäure:

$$6\,C^6H^2(OH)^3COOH + POCl^3 = 3\,C^6H^2.(OH)^3.CO.O.C^6H^2.(OH)^2.COOH + PO.(OH)^3. + 3\,HCl.$$

Beim Erwärmen des Tannins mit conc. Schwefelsäure entsteht Rufigallussäure (Hexaoxyanthrachinon):

$$C^6H^2(OH)^2CO.O.C^6H^2.(OH)^3COOH = H^2O +$$



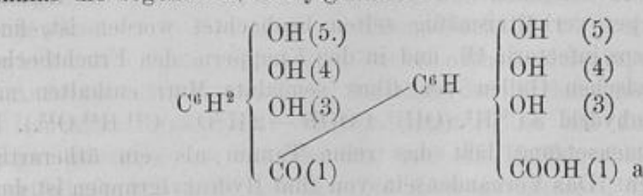
Diese Reaktion ist von großer Wichtigkeit für die Beurteilung der Umwandlungsfähigkeit der genannten Gerbsäure. Sie zeigt, daß aus der Gerbsäure durch Wasserabspaltung, die auch im Pflanzenkörper möglich ist, die höheren Anthrachinone entstehen können, die als Farbstoffe bekannt sind.

Von eben so großer Bedeutung für physiologische Fragen ist die Fähigkeit des Tannins beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure oder verdünnten Alkalien durch Aufnahme der Elemente des Wassers wieder Gallussäure zu bilden:

$$C^6H^2(OH)^3COOC^6H^2(OH)^2COOH + H^2O = 2\,C^6H^2.(OH)^3.COOH.$$

Beim Erhitzen auf 160° C. zerfällt das Tannin unter Kohlensäure-Entwickelung in Pyrogallol $C^6H^3\overset{3}{O}H.\overset{2}{O}H.\overset{1}{O}H$ und Melangallussäure $C^6H^4O^2$.

Berücksichtigt man, daß durch Wasseraustritt aus der Gallussäure auch Isomere von der Natur der Ketonsäuren entstehen können, so wird man als nächsten Verwandten des Tannins die sogenannte Gallylgallussäure $C^{14}H^{10}O^9$ von der Formel



ansehen müssen.

Die Säure selbst ist nicht dargestellt worden, sie findet sich nur in Abkömmlingen im Pflanzenreiche. Der Nachweis der CO-gruppe ist durch die charakteristischen Ketonreaktionen mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin geliefert worden:

$$C^6H^2(OH)^3CO\,C^6H(OH)^3COOH + NH^2.OH = C^6H^2(OH)^3C.N.OH.C^6H(OH)^3.COOH + H^2O$$

und

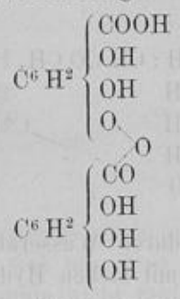
$$C^6H^2(OH)^3CO.C^6H(OH)^3COOH + C^6H^5N^2H^3 = C^6H^2(OH)^3C.(N^2HC^6H^5)C^6H(OH)^3COOH + H^2O.$$

Durch Oxydation entsteht aus der Gallussäure die Ellagensäure $C^{14}H^{10}O^{10}$ in den Myrobalanen, den Früchten von Terminaliaarten, und den Dividivihülsen von Caesalpinia coriaria Willd.

$$2\,C^7H^6O^5 + O = C^{14}H^{10}O^{10} + H^2O.$$

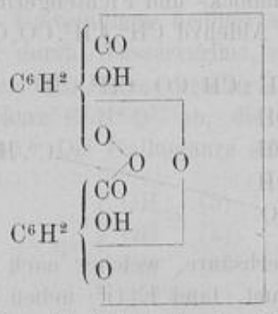
Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

Ihre Constitutionsformel ist nach den Untersuchungen von Zölfell[1]) folgende:



Die Ellagensäure geht durch Abspaltung von zwei Molekülen Wasser in die Ellagsäure $C^{14}H^{6}O^{8}$ über:

$$C^{14}H^{10}O^{10} - 2\,H^{2}O = C^{14}H^{6}O^{8}$$



Die Ellagsäure ist wohl charakterisiert durch die beständige violette Färbung, die mit Natriumsubchlorit (Eau de Labarraque) eintritt, und durch die blutrote Färbung mit NO^{2}haltiger Salpetersäure auf Zusatz von Wasser. Sie scheint im Pflanzenreiche weit verbreitet zu sein, denn viele Gerbsäuren aus den Familien der Nymphaeaceen, Caesalpiniaceen, Combretaceen und Myrtaceen geben bei der Spaltung mit 2,5 prozentiger Schwefelsäure Gallussäure und Ellagsäure.[2]) Außerdem findet sie sich in Acacia Bambolah Roxb., in der Rinde von Stryphnodendron barbatinea Roxb. und, wie schon erwähnt, als Gerbstoffglycosid in der Wurzelrinde von Punica granatum L. Beide Säuren sind so stabiler Natur, daß eine regressive Metamorphose in Gallussäure und damit ein Wiedereintritt in den Stoffwechsel ausgeschlossen ist.

In naher Beziehung zum Tannin stehen die verschiedenen Eichenrindengerbsäuren, die früher vielfach mit ihm verwechselt worden sind. Die Eichenrindengerbsäure aus Quercus robur L., deren Zusammensetzung der Formel $C^{19}H^{16}O^{10}$ entspricht, ist nach den vorliegenden Untersuchungen ein Monomethyläther, enthält fünf Hydroxylgruppen, die durch Acetylierung nachgewiesen wurden, und leitet sich von einer dem Tannin isomeren Ketonsäure ab. Boettinger[3]) betrachtet dieselbe als Monomethyläther des Condensationsproduktes des Acetessigaldehydes mit Tannin:

$$CH^{3}.\,CO.\,CH^{2}.\,CO.\,H + C^{15}H^{12}O^{9} = C^{19}H^{16}O^{10} + H^{2}O.$$

---

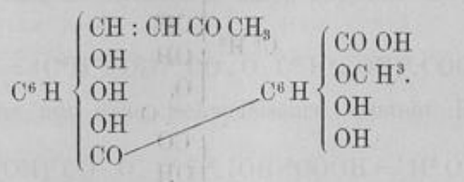
[1]) Archiv d. Pharmacie. Bd. 229, p. 123.

[2]) A. Fridolin, Ladenburg Handwörterbuch der Chemie, Bd. IV., p. 354.

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. 1884, p. 1125.

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

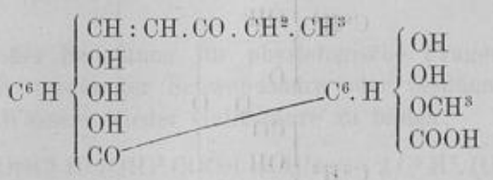
Unter Berücksichtigung dieser Angaben kann die Constitutionsformel der Eichenrindengerbsäure nur folgende sein:



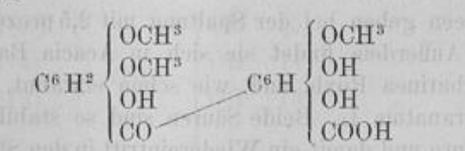
Das aus der Eichenrindengerbsäure durch Wasserabspaltung entstehende Phlobaphen, das Eichenrot, hat die Formel $C^{38}H^{26}O^{17}$ mit sieben Hydroxylgruppen.

$$2\,C^{19}H^{16}O^{10} - 3\,H^2O = C^{38}H^{26}O^{17}.$$

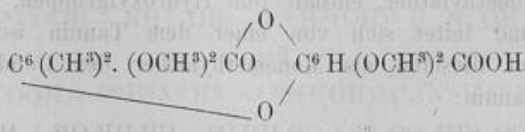
Ähnlich gebaut sind die Helmlock- und Fichtengerbsäure. Sie enthalten die Homologen des Acetessigaldehydes, erstere das Aldehyd $CH^3.CH^2.CO.CH^2.COH$[1]), ihre Formel ist daher:



Eine zweite Eichenrindengerbsäure, welcher nach der Reindarstellung mittels Essigäthers die Formel $C^{17}H^{16}O^9$ zukommt, fand Etti[2]) neben Gallussäure und Ellagsäure in der Rinde von Quercus pedunculate Ehr. Auch das aus dieser Säure herzustellende Anhydrid $C^{34}H^{30}O^{17}$ $(2\,C^{17}H^{16}O^9 - H^2O)$ ist, wie das der Gerbsäure von Quercus robur, ein Rindenfarbstoff, der fertig gebildet in der Rinde vorkommt. Die Formel für die freie Säure ist höchstwahrscheinlich folgende:



Die dritte zu den Galloketonsäuren gehörige Eichenrindengerbsäure $C^{20}H^{20}O^9$ isolierte Boettinger[3]) aus Quercus pubescens. Nach Boettingers Angaben soll sie keine durch Säurereste ersetzbare Hydroxylgruppen enthalten. Sie stände dann der Ellagsäure nahe und könnte folgende Constitution haben:



---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 1884, p. 1041/1125.

[2]) Etti, Über die Gerbsäuren der Eichenrinde, 1880.

[3]) Ber. d. d. chem. Ges., Bd. 15, p. 2710.

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

Im Eichenholze fand Boettinger[1]) eine Methyldigalloketonsäure $C^{15}H^{12}O^{9}$ von der Formel:

$$C^6H^2\left\{\begin{array}{l}OH\\OH\\OH\\CO\end{array}\right.\!\!-\!\!C^6\left\{\begin{array}{l}COOH\\OH\\OH\\OH\\CH^3\end{array}\right.$$

Wie man die Formeln der Eichenrindengerbsäuren auch schreiben mag, ihre nahe Verwandtschaft mit dem Tannin ergiebt sich aus ihrer Zusammensetzung. Sie sind wie alle Galloketonsäuren im Gegensatze zum Tannin nicht fähig, durch Wasseraufnahme in Gallussäure überzugehen. Abgesehen von Ätherbildung und Substitutionen besteht ihre Umsetzungsfähigkeit allein in der Bildung von Phlobaphenen, ihre physiologische Bedeutung im Pflanzenkörper kann daher nur durch diese Umwandlung bedingt sein. Auch die Eichenholzgerbsäure erleidet weitere Umwandlungen nur durch Wasserverlust, sie ist an der Bildung der Kernfarbstoffe und Verkernungssubstanzen des Holzes beteiligt. — Alle bisher genannten Gerbsäuren leiten sich von der Gallussäure $C^7H^6O^5$ ab, die darnach als Muttersubstanz der Tannine und Verwandten gelten muß. Die Gallussäure selbst

$$C^6H^2\left\{\begin{array}{ll}OH & (5)\\OH & (4)\\OH & (3)\\COOH & (1)\end{array}\right.$$

besitzt nicht den Charakter einer Gerbsäure, obgleich sie, wahrscheinlich wegen ihres leichten Überganges in Gallussäure-Gallyläther eine Reihe von Reaktionen mit dem Tannin gemeinsam hat. Als sicherstes Erkennungsmittel für freie Gallussäure gilt nach Sydney-Joung[2]) die Rotfärbung mit Cyankalium. Die Gallussäure ist die Carboxylverbindung des Pyrogallols, eines der drei isomeren Trihydroxybenzole

$$C^6H^3\left\{\begin{array}{ll}OH & (1)\\OH & (2)\\OH & (3),\end{array}\right.$$

so daß sich der Ursprung der tanninartigen Gerbsäuren über die Gallussäure hinaus bis zu den dreiatomigen Phenolen verfolgen läßt. Vom Pyrogallol leiten sich zwei isomere Carboxylverbindungen ab, die schon erwähnte Gallussäure und die Pyrogallocarbonsäure.

$$C^6H^2\left\{\begin{array}{ll}OH & (4)\\OH & (3)\\OH & (2)\\COOH & (1)\end{array}\right.$$

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges., Bd. 20, p. 761.

[2]) Chemical News, Bd. XLVIII, p. 31.

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

Der Theorie nach können sowohl aus der Gallussäure wie auch aus der Pyrogallocarbonsäure je zwei isomere Äther von der Constitution des Tannins entstehen

a) von der Gallussäure:

$$C^6H^2\overset{5}{O}H\,\overset{4}{O}H\,\overset{3}{O}H\,\overset{1}{C}O\,.\,\overset{5}{O}\,C^6H^2\overset{4}{O}H\,\overset{3}{O}H\,\overset{1}{C}OOH$$

und

$$C^6H^2\overset{5}{O}H\,\overset{4}{O}H\,\overset{3}{O}H\,\overset{1}{C}O\,.\,\overset{4}{O}.\,C^6H^2\overset{5}{O}H\,\overset{3}{O}H\,\overset{1}{C}OOH$$

b) von der Pyrogallocarbonsäure:

$$C^6H^2\overset{4}{O}H\,\overset{3}{O}H\,\overset{2}{O}H\,\overset{1}{C}O\,.\,\overset{4}{O}\,C^6H^2.\,\overset{5}{O}H\,\overset{3}{O}H\,\overset{1}{C}OOH$$

und

$$C^6H^2\overset{4}{O}H\,\overset{3}{O}H\,\overset{2}{O}H\,\overset{1}{C}O\,.\,\overset{3}{O}\,C^6H^2.\,\overset{4}{O}H\,.\,\overset{2}{O}H\,.\,\overset{1}{C}OOH.$$

Je eine tanninartige Verbindung ist von beiden Säuren bekannt, es läßt sich aber noch nicht angeben, welchen der angeführten Formeln sie entsprechen. Das von der Pyrogallocarbonsäure derivierende Tannin, Dipyrogallocarbonsäure genannt, zeigt in wäßriger Lösung alle Eigenschaften des Gallussäure-Gallyläthers; ein Unterschied tritt in den Pentacetylabkömmlingen hervor.[1])

Von den Isomeren des Pyrogallols lieferte das Oxyhydrochinon

$$C^6H^3\left\{\begin{array}{l}OH\,(4)\\OH\,(2)\\OH\,(1)\end{array}\right.$$

bisher nur eine Trimethyl- oder Triaethyläthersäure, obgleich theoretisch drei isomere Oxyhydrochinoncarbonsäuren möglich sind:

$$C^6H^2.\left\{\begin{array}{ll}OH & (6)\\OH & (3)\\OH & (2)\\COOH & (1)\end{array}\right.\qquad C^6H^2\left\{\begin{array}{ll}OH & (5)\\OH & (4)\\OH & (2)\\COOH & (1)\end{array}\right.\qquad C^6H^2\left\{\begin{array}{ll}OH & (5)\\OH & (3)\\OH & (2)\\COOH & (1)\end{array}\right.$$

Häufig finden sich im Pflanzenreiche Säuren, welche an Stelle der COOH-Gruppe die Gruppe CH : CH . COOH im Oxyhydrochinonkern enthalten. Diese Verbindungen, zu denen die Aesculinsäure $C^6H^2(OH)^3CH:CH.COOH$ gehört, haben die Neigung, durch Wasserabspaltung, anstatt in Tannine, in Cumarine überzugehen, ein Beweis für die nahe Verwandtschaft beider Gruppen von Körpern.

Das Phloroglucin $C^6H^3\overset{5}{O}H\,.\,\overset{3}{O}H\,.\,\overset{1}{O}H$ steht dem Pyrogallol viel näher wie das Oxyhydrochinon. Die Abkömmlinge des Phloroglucins im Pflanzenkörper sind wahrscheinlich oft mit denen des Pyrogallols verwechselt worden. Das Phloroglucin liefert nur eine der Gallussäure entsprechende Phloroglucincarbonsäure.

$$C^6H^2.\left\{\begin{array}{ll}OH & (6)\\OH & (4)\\OH & (2)\\COOH & (1)\end{array}\right.$$

[1]) Ladenburg, Handwörterbuch der Chemie, Bd. X., p. 402.

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

Welche Stelle auch die Carboxylgruppe im Benzolkern einnehmen mag, immer bleibt ihre Beziehung zu den schon vorhandenen Hydroxylgruppen dieselbe. Das Phloroglucintannin ist nach Schiff[1]) dem Tannin der Gallussäure zum Verwechseln ähnlich.

$$C^6H^2 \left\{ \begin{array}{l} OH\,(6) \\ OH\,(4) \\ OH\,(2) \\ \hline CO\,(1) \end{array} \right. C^6H^2 \left\{ \begin{array}{l} COOH \\ OH \\ OH \\ \hline O \end{array} \right.$$

Auch dieses ist einer Umwandlung im Phloroglucintanninrot fähig.

Untersuchungen über Phloroglucinketonsäuren liegen leider nicht vor, so daß wir den Vergleich nicht auch auf diese Abkömmlinge, die den Eichenrindengerbsäuren entsprechen würden, ausdehnen können.

Das Ergebnis unserer Zusammenstellung ist also folgendes: Die eigentlichen Gerbsäuren sind auf die dreiatomigen Phenole und ihre Carboxylverbindungen besonders die Gallussäure zurückzuführen. Sie entstehen durch Wasseraustritt, einige, wie die Ellagen- und Ellagsäure, durch Wasseraustritt und gleichzeitige Oxydation aus der Gallussäure und ihren Isomeren. Die Mannigfaltigkeit der erwähnten Gerbsäuren läßt sich darauf zurückführen, daß zum Teil Substitution von Wasserstoffatomen im Benzolkern durch Kohlenwasserstoffreste, zum Teil Ätherbildung durch Ersatz der Hydroxylgruppen durch Säureradikale eingetreten ist. Nur wenige Gerbsäuren dieser Gruppe, wie das Tannin selbst, sind einer Umwandlung in Gallussäure fähig, die meisten sind in chemischer Hinsicht außerordentlich stabile Körper. Anders verhalten sich die Gallussäure und ihre Isomeren von gleicher Konstitution. Sie sind nach zwei Seiten hin reaktionsfähig, durch Kohlensäureabspaltung wird leicht Pyrogallol resp. Phloroglucin zurückgebildet, unter Wasserverlust gehen sie in Anhydride (Gerbsäuren) über.

Den dreiatomigen Phenolen stehen in chemischer Hinsicht die zweiatomigen Phenole, das Brenzcatechin, Resorcin und Hydrochinon sehr nahe. Vielfach stimmen ihre Reaktionen überein, auch die ihrer Konstitution nach sich entsprechenden Abkömmlinge zeigen meist sehr ähnliche Eigenschaften. Es ist deshalb nicht auffällig, daß die Carboxylderivate der zweiatomigen Phenole sich der Gallussäure analog verhalten und tanninähnliche Anhydride bilden. Unter keinen Umständen aber ist es zulässig, chemische Verbindungen von analogem Bau nur deshalb von einander trennen zu wollen, weil einige auf Leimlösung reagieren, andere nicht, und die Umwandlung der tierischen Haut in Leder (Überführung der Eiweißstoffe in einen unlöslichen Zustand) nicht von allen in gleicher Weise bewirkt wird, zumal Pflanzenstoffe von Gerbsäurecharakter bekannt sind, die mit gleichem Rechte als Pyrogallol- wie als Brenzcatechinabkömmlinge angesehen werden können. Einen solchen Übergang von den Gerbsäuren der dreiatomigen zu denen der zweiatomigen Phenole bildet die Kinogerbsäure $C^{28}H^{22}O^{11}$, welche von Kinoïn, dem Brenzcatechin-Gallussäuremethyläther $C^6H^4(OCH^3)O.CO.C^6H^2(OH)^3$ begleitet, im Malabarkino, dem eingetrockneten Safte von Pterocarpus marsupium Mart,

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. Bd. 22, p. 582.

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

vorkommt. Die Formel des Kinoïns[1]) ergiebt sich aus der Umsetzung desselben beim Erhitzen mit Salzsäure auf 130° C., wobei Chlormethyl, Gallussäure und Brenzcatechin entstehen.

$$C^{14} H^{12} O^6 + H Cl = C^6 H^4 (OH)^2 + C^6 H^2 (OH)^3 COOH + CH^3 Cl.$$

Die Kinogerbsäure, das eigentliche Tannin, ist identisch mit dem Anhydrid des Kinoïns.

$$2 C^6 H^4 (OCH^3) . O . CO . C^6 H^2 (OH)^3 = H^2 O + C^{28} H^{22} O^{11}$$

$$C^{28} H^{22} O^{11} = C^6 H^4 (OCH^3) O . CO \begin{matrix} C^6 H^2 (OH)^2 \\ \diagdown \\ O \\ \diagup \\ C^6 H^4 (OCH^3) O . CO C^6 H^2 . (OH)^2 \end{matrix}$$

Von den sechs isomeren Dioxybenzoesäuren, die aus den drei isomeren zweiatomigen Phenolen dargestellt werden können, kommt hier blos die Carboxylverbindung des Brenzcatechins

$$C_6 H_4 \begin{cases} OH \ (1) \\ OH \ (2), \end{cases} \text{ die Protocatechusäure } C^7 H^6 O^4 = C^6 H^3 \begin{cases} OH \quad (4) \\ OH \quad (3) \\ COOH \ (1) \end{cases}$$

in Betracht. In freiem Zustande ist sie im Pflanzenreiche nicht beobachtet worden, dagegen kommt die Dimethylprotocatechusäure $C^6 H^3 . COOH . (OCH^3)^2$, die sogenannte Veratrumsäure, im Sabadillsamen von Veratrum Sabadilla Retz. und die Methylenprotocatechusäure $C^6 H^3 \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} CH^2 . COOH$ in der Cotorinde vor. Die Protocatechusäure liegt auch der Chinagerbsäure $C^{14} H^8 O^9$ zu Grunde, welche beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd Protocatechusäure und Essigsäure giebt. In Aldehydform und in chemischer Verbindung mit anderen Stoffwechselprodukten ist sie in weiter Verbreitung im Pflanzenreiche gefunden worden. Als sicherstes Erkennungsmittel für freie Protocatechusäure gilt nach Strecker[2]) das Kupferacetat. Durch Wasserabspaltung geht die Protocatechusäure in die sogenannte Diprotocatechusäure $C^{14} H^{10} O^7$ und Tetraprotocatechusäure $C^{28} H^{18} O^{13}$ über, tanninähnliche Körper.[3])

$$2 C^7 H^6 O^4 - H^2 O = C^{14} H^{10} O^7$$

$$4 C^7 H^6 O^4 - 3 H^2 O = C^{28} H^{18} O^{13}$$

Auch in der Bildung eines Oxyanthrachinons beim Erhitzen mit conc. Schwefelsäure stimmen Protocatechusäure und Gallussäure überein.

$$2 C^6 H^3 (OH)^2 COOH - 2 H^2 O \text{ resp.}$$

$$C^{14} H^{10} O^7 - H^2 O = C^{14} H^8 O^6 \text{ Tetraoxyanthrachinon}$$

$$C^6 H^2 (OH)^2 (CO)^2 C^6 H^2 (OH)^2.$$

Ebenso tritt das analoge Verhalten beider hervor in der durch Wasseraustritt und gleichzeitige Oxydation aus der Protocatechusäure darstellbaren Katellagsäure $C^{14} H^8 O^7$, die ihrer Konstitution nach der Ellagsäure entspricht.

---

[1]) Ladenburg, Handwörterbuch der Chemie, Bd. VIII, p. 484.
Etti, Ber. d. d. chem. Ges. Bd. 11, p. 1879.

[2]) Braemer, l. c., p. 159.

[3]) Schiff, Ber. d. d. ehem. Ges., Bd. 15, p. 2589.

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

$$\begin{array}{ccc} & CO.O & \\ C^6H^3.OH & & C^6H^3.OH \\ & O.O.OC & \end{array}$$

Die Protocatechusäure-Anhydride kommen im Pflanzenreiche am häufigsten in Verbindung mit Phloroglucin als sogenannte Phloroglucide vor. Die einfachste Verbindung dieser Art, die die Eigenschaften einer Gerbsäure zeigt, ist das Maclurin $C^{13}H^{10}O^6$, welches von Morin $C^{12}H^{10}O^6$ begleitet, im Gelbholze vom westindischen Maclura tinctoria vorkommt. Die Zusammensetzung des Maclurins ergiebt sich aus den Produkten der Kalischmelze, die es in Protocatechusäure und Phloroglucin spaltet.

$$C^{13}H^{10}O^6 + H^2O = C^7H^6O^4 + C^6H^3(OH)^3.$$

Hlasiwetz[1]) leitet aus seinen Analysen die Formel:

$$\left.\begin{array}{r} \cancel{C}^7H^4\cancel{O}^2 \\ H\ \cancel{C}^6H^5\cancel{O}^2 \end{array}\right\}\cancel{O}^2$$

ab, nach neuerer Schreibweise $C^6H^3(OH)^2CO.OC^6H^3(OH)^2$

Benedict[2]) kommt auf Grund seiner Untersuchungen zu einer anderen, nur wenig abweichenden Formel: $C^6H^3(OH)^2O.C^6H^3.OH.COOH$. Nimmt man dazu die wahrscheinlichste Morinformel $C^6H^3(OH)^2O.O.C^6H^3(OH)^2$, so ist ein Übergang von Maclurin zu Morin, dem gelben Kernfarbstoffe, durch Oxydation denkbar.

Hierher gehören ferner eine große Reihe von Gerbsäuren, deren chemische Konstitution noch nicht näher erforscht ist, die aber zu den Phlorogluciden gerechnet werden müssen, weil sie beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd in Phloroglucin und Protocatechusäure zerfallen. Die wichtigsten derselben sind die Hopfengerbsäure, Roßkastaniengerbsäure, Ratanhiagerbsäure, Quebrachogerbsäure, Tormentillgerbsäure, Ebereschengerbsäure u. A.

Verbindungen der Protocatechusäure resp. der hypothetischen Hydroprotocatechusäure mit zwei Phloroglucinresten sind die Catechine, aus denen Anhydride von der Natur der Tannine entstehen können.

Das Catechin selbst findet sich neben Quercitrin in Catechu, dem Extract von Acacia catechu Willd, und Nauclea Gambir Hunt. Wir verdanken Etti[3]) die Aufklärung über die Konstitution dieses Körpers, der es zuerst in reinem Zustande erhielt und die Formel $C^{19}H^{18}O^8$ feststellte. Er betrachtet das Catechin als eine Verbindung einer bis jetzt noch nicht dargestellten Tetrahydroprotocatechusäure mit Diphloroglucin. Die Konstitutionsformel:

$$\begin{array}{l} C^6H^7\left\{\begin{array}{l} OH \\ OH \\ CO \end{array}\right. \\ C^6H^2\left\{\begin{array}{l} OH \\ OH \\ O \end{array}\right. \\ C^6H^3\left\{\begin{array}{l} OH \\ OH \end{array}\right. \end{array}$$

---

[1]) Hlasiwetz und Pfaundler, Sitzungsber. d. Wiener Akademie, Bd. 48, p. 10, und Bd. 50, p. 6 ff.

[2]) Liebigs Annalen, Bd. 185, p. 114.

[3]) Sitzungsber. d. Wiener Akademie, Bd. 74, p. 335.

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

ergiebt sich aus dem Vergleich der beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd entstehenden Spaltungsprodukte des Catechins mit den aus protocatechusaurem Diphloroglucin abzuleitenden, entsprechenden Verbindungen. Durch Schmelzen mit Kaliumhydroxyd lassen sich aus dem Catechin vier Anhydride darstellen, von denen die beiden ersten sich wie die eigentlichen Gerbsäuren verhalten, d. h. Eiweiß- und Leimlösungen fällen. Das Monanhydrid, durch Wasseraustritt aus zwei Molekulen Catechin entstanden, stellt die bekannte Catechugerbsäure dar $C^{38}H^{34}O^{15}$. ($2\,C^{19}H^{18}O^{8} - H^{2}O = C^{38}H^{34}O^{15}$).

Auch das Dianhydrid $C^{38}H^{32}O^{14}$ ($2\,C^{19}H^{18}O^{8} - 2\,H^{2}O$) ist eine Gerbsäure. Das Trianhydrid $C^{38}H^{30}O^{13}$ ($2\,C^{19}H^{18}O^{8} - 3\,H^{2}O$) ist das Catechinrot, ein Phlobaphen, während das Tetranhydrid $C^{38}H^{28}O^{12}$ ($2\,C^{19}H^{18}O^{8} - 4\,H^{2}O$) mit dem von Kraut und van Delden[1]) im Jahre 1863 durch Einleiten von Wasserstoff und Salzsäure in die siedende alkoholische Lösung des Catechins hergestellten Cachuretin identisch ist. Das erste Anhydrid des protocatechusauren Diphloroglucins $C^{6}H^{3}(OH)^{2}CO\,.\,C^{6}H^{2}(OH)^{2}O\,.\,C^{6}H^{3}(OH)^{2}$, das Etti, um die Formel des Catechins festzustellen, zum Vergleiche heranzieht, $2\,C^{19}H^{14}O^{8} - H^{2}O = C^{38}H^{26}O^{15}$, unterscheidet sich von dem Monanhydrid des Catechins $C^{38}H^{34}O^{15}$ durch einen Mindergehalt von acht Atomen Wasserstoff: $C^{38}H^{26}O^{15} = C^{38}H^{34}O^{15} - 8\,H$, das Dianhydrid des protocatechusauren Diphloroglucins $C^{38}H^{24}O^{14}$ ($C^{38}H^{26}O^{15} - H^{2}O$ bei 165—170° C.) steht in derselben Beziehung zum Dianhydrid des Catechins $C^{38}H^{32}O^{14}$ ($C^{38}H^{24}O^{14} = C^{38}H^{32}O^{14} - 8\,H$.) Aus diesen Beziehungen folgt, daß der Schmelzproceß des Catechins mit Kaliumhydroxyd nach folgender Gleichung vor sich gehen muß: $2\,C^{19}H^{18}O^{8} = C^{38}H^{26}O^{15} + H^{2}O + H^{8}$. Eine Wasserstoffentwickelung konnte in der That beobachtet werden.[2]) Darnach ist das Catechin tetrahydroprotocatechusaures Diphloroglucin. Beim fortgesetzten Schmelzen mit Kaliumhydroxyd entstehen schließlich aus dem Catechin, Phloroglucin und Protocatechusäure. Ob die Tetrahydroprotocatechusäure $C^{6}H^{7}(OH)^{2}.\,COOH$. noch einen geschlossenen Benzolkern besitzt oder in ihrer Konstitution sich nicht vielmehr den Fettsäuren nähert, ist nicht festgestellt worden. In jedem Falle kann eine Säure $C^{7}H^{8}O^{4}$ nur aus Kohlenhydraten oder Fettsäuren ihren Ursprung herleiten. In einigen Catechinen, wie in den Weincatechinen, ist die Protocatechusäure durch die Kaffeesäure

$$C^{6}H^{3}\begin{cases} OH\ (4) \\ OH\ (3) \\ CH:CH\,.\,COOH\ (1) \end{cases}$$

vertreten. Diese stellen meist Farbstoffe dar und zerfallen beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd in Phloroglucin und Protocatechusäure oder Tetrahydroprotocatechusäure. Zu diesen Schmelzprodukten gesellt sich häufig noch das Kaliumsalz einer fetten Säure, meist Essigsäure, wodurch es wahrscheinlich wird, daß die Weingerbsäuren sich von der Kaffeesäure ableiten, die sich von der Protocatechusäure nur dadurch unterscheidet, daß sie statt der Carboxylgruppe die Gruppe CH : CH . COOH enthält. Die Kaffeesäure selbst seigt in gewissen Verbindungen die Eigenschaften einer Gerbsäure. Die schon erwähnte Kaffeegerbsäure ist eine glycosidartige Verbindung von Kaffeesäure und Isodulcitan.

---

[1]) Liebigs Annalen d. Chemie und Pharmacie, Bd. 128, p. 291.

[2]) Sitzungsber. d. Wiener Akademie, Bd. 50, p. 528.

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

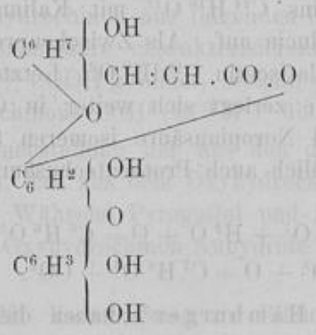
Nach A. Gautier[1]) bestehen die Weingerbsäuren (acides oenoliques) aus Verbindungen des Phloroglucins mit Kaffeesäure oder einer Homologen der Kaffeesäure. Die Gruppe CH : CH . COOH kann durch entsprechende Reste der Propyl-, Butyl- u. s. w. Reihe ersetzt sein. Gautier läßt es unentschieden,[2]) ob der oben erwähnte Schmelzprozeß nach der Gleichung:

$$C^{21}H^{18}O^{8} + 3\,KOH + 4\,O = C^{7}H^{5}KO^{4} + 2\,C^{6}H^{3}(OH)^{3} + 2\,H\,COOK + H^{2}O$$

oder in folgender Weise verläuft:

$$C^{21}H^{18}O^{8} + 3\,KOH + 2\,O = C^{7}H^{5}KO^{4} + 2\,C^{6}H^{3}(OH)^{3} + CH^{4} + CO^{3}K^{2}.$$

Die Umsetzungsgleichungen, die in der Hauptsache übereinstimmen, erlauben für die von Gautier untersuchte Weingerbsäure folgende Formel aufzustellen:



welche den Zusammenhang mit den von Etti untersuchten Catechinen deutlich erkennen läßt.

Wie aus der bisher gegebenen Übersicht hervorgeht, läßt sich in der Reihe der angeführten Körper an keiner Stelle eine scharfe Grenze ziehen zwischen Gerbsäuren und ihren Verwandten, man müßte denn den Begriff „Gerbsäure" mit dem des Tannins identificieren. Das Tannin läßt sich, wie wir gesehen haben, auf die Gallussäure und diese auf die dreiatomigen Phenole zurückführen. Die der Gallussäure sich analog verhaltende Protocatechusäure und Kaffeesäure (Dioxyzimmtsäure) liegen einer großen Anzahl von Gerbsäuren zu Grunde, die der Reihe der zweiatomigen Phenole angehören. Manche Chemiker haben deshalb geglaubt, der früher gebräuchlichen Einteilung der Gerbsäuren in eisenbläuende und eisengrünende dadurch einen präciseren Ausdruck geben zu können, daß sie Gallusgerbsäuren (eisenbläuende) und Protocatechugerbsäuren (eisengrünende) unterschieden. Man könnte diese Einteilung gelten lassen, wenn die Gruppe der Protochatechugerbsäuren so eng begrenzt werden könnte, wie die der Gallusgerbsäuren. Es gehören, wie wir im Folgenden ausführlicher auseinandersetzen werden, nicht nur sehr verschiedenartig gebaute Körper dieser Reihe an, auch ihre Beziehungen zu anderen Stoffwechselprodukten der Pflanze sind so mannigfaltig, daß selbst Glycoside, sofern sie Anhydride von Phenolsäuren oder Cumarine mit Phloroglucinresten verbunden enthalten, den Protocatechugerbsäuren angereiht werden müssen. Für die Verknüpfung der Protocatechusäure mit den Glycosiden werden in einem späteren Abschnitte physiologische Momente geltend gemacht werden. An dieser Stelle mag es genügen, eine

[1]) C. r. Ac. sc. LXXXVI, p. 1507.
[2]) C. r. T. 85, p. 752.

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

Übersicht über die Zusammensetzung und die Umwandlungen der wichtigsten, mit der Protocatechugerbsäure zu vereinigenden Glycoside zu gewinnen, soweit es nach den vorliegenden Untersuchungen möglich ist. Sie werden im Gegensatze zu den eigentlichen Glycosiden gewöhnlich Phloroglycoside genannt. Durch ihre Spaltung beim Erhitzen mit verdünnten Säuren entstehen Protocatechusäure und Phloroglucin einerseits und eine Zuckerart andererseits.

Zu den wichtigsten Phloroglycosiden gehören das Quercitrin und Xanthorhamnin, deren Konstitution erst bis zu einem gewissen Grade aufgeklärt ist. Das Quercitrin,[1]) ein Farbstoffglycosid in der Rinde und im Splint von Quercus infectoria W., $C^{36}H^{38}O^{20}$, geht unter Wasseraufnahme in Quercetin und Isodulcit über:

$$C^{36}H^{38}O^{20} + 3\,H^2O = C^{24}H^{16}O^{11} + 2\,C^6H^8(OH)^6.$$

Beim Schmelzen des Quercetins $C^{24}H^{16}O^{11}$ mit Kaliumhydroxyd treten als Endprodukte Protocatechusäure und Phloroglucin auf. Als Zwischenprodukte sind isoliert: die Quercetinsäure $C^{15}H^{10}O^7$ und das Paradatiscetin $C^{15}H^{10}O^6$. Letzteres liefert in der Kalischmelze nur Phloroglucin, die Quercetinsäure zerlegt sich weiter in Quercimerinsäure $C^8H^6O^5$, eine der Aldehydoprotocatechusäure und Noropiansäure isomeren Säure, und Protocatechusäure. Die Quercimerinsäure liefert schließlich auch Protocatechusäure. Die entsprechenden Gleichungen sind folgende:

$$C^{15}H^{10}O^7 + H^2O + O = C^8H^6O^5 + C^7H^6O^4$$
$$C^8H^6O^5 + O = C^7H^6O^4 + CO^2.$$

C. Liebermann und Hamburger[2]) haben die Zusammensetzung des Quercitrins so weit aufgeklärt, daß in dem Molekül desselben zwei Isodulcitreste in ätherartiger Verbindung mit einem Gerbsäurerest anzunehmen sind; in dem Gerbsäurerest sind zwei Hydroxylgruppen enthalten:

$$C^{24}H^{14}O^9 \left\{ \begin{matrix} O\,C^6H^{12}O^4 \\ O\,C^6H^{12}O^4 \end{matrix} \right\} O$$

$$C^{24}H^{14}O^9 \left\{ \begin{matrix} OH \\ OH. \end{matrix} \right.$$

Ähnlich ist das Xanthorhamnin $C^{48}H^{66}O^{29}$, in verschiedenen Rhamnusarten, zusammengesetzt. Es zerfällt bei der Hydrolyse, indem es fünf Moleküle Wasser aufnimmt, in Rhamnetin und Isodulcit,

$$C^{48}H^{66}O^{29} + 5\,H^2O = 2\,C^{12}H^{10}O^5 + 4\,C^6H^{14}O^6.$$

Das Rhamnetin liefert beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd Phloroglucin und Protocatechusäure.

Eine große Anzahl ähnlicher Verbindungen kann hier übergangen werden, wir begnügen uns damit, noch einige Glycoside anzuführen, welche Kaffeesäure mit Phloroglucin oder einem isomeren dreiatomigen Phenole im Molekül enthalten. Das Aesculin $C^{15}H^{16}O^9$, welches in der Rinde von Aesculus hippocastanum L. sich findet, aber auch im Quassiaholze und im Holze von Guilandia Moringa L. vorzukommen scheint, spaltet sich unter Wasser-

[1]) Hlasiwetz, Über das Quercitrin, Sitzungsber. d. Wiener Akademie, Bd. 36, p. 565.
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 1879, p. 1178.

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

aufnahme in Aesculetin $C^9 H^6 O^4$ und Glycose. $C^{15} H^{16} O^9 + H^2 O = C^9 H^6 O^4 + C^6 H^{12} O^6$. Das Aesculetin stimmt in seinen Eigenschaften mit dem Dioxycumarin

$$C^6 H^2 \begin{cases} OH\ (5) \\ OH\ (4) \\ O\ \ (2) \\ CH : CH\ CO\ (1) \end{cases}$$

überein.

Durch Kochen mit Barythydrat geht das Aesculetin in Aesculetinsäure über $C^6 H^2 \overset{5}{O}H\ \overset{4}{O}H\ .\ \overset{3}{O}H\ .\ CH : \overset{1}{C}H\ .\ COOH$, eine der Gallussäure oder ihren Isomeren analog gebaute Säure, die zwar nicht beständig ist, von der aber eine Äthylverbindung hergestellt werden kann, deren Zugehörigkeit zum Oxyhydrochinon aus folgenden Umsetzungen sicher hervorgeht: Durch Oxydation wird die, die Zimmtsäure charakterisierende Seitenkette CH : CH COOH zerstört und die Säure $C^6 H^2 (OC^2 H^5)^3 COOH$ gebildet, welche durch Destillation mit Ätzkalk in den Triaethyläther des Oxyhydrochinons $C^6 H^3 (OC^2 H^5)^3$ übergeht.

Wir haben bei der Zusammenstellung der aus den dreiatomigen Phenolen hervorgehenden Gerbsäuren schon erwähnt, daß aus dem Oxyhydrochinon Anhydride von der Form der Tannine nicht darstellbar sind. Während Pyrogallol und Phloroglucin als Vorstufen der Tannine anzusehen sind, liefert des Oxyhydrochinon Anhydride von der Zusammensetzung der Cumarine.

Vielleicht giebt das Aesculin Veranlassung zur Bildung der Roßkastaniengerbsäure $C^{13} H^{12} O^6$, welche in allen Teilen von Aesculus hippocastanum L. vorkommt und nur in den jungen Blättern fehlt.

Daß aber auch vom Pyrogallol unter Umständen Cumarine sich ableiten, zeigt das dem Aesculin isomere Glycosid Daphnin, $C^{15} H^{16} O^9$, welches in der Rinde und in den Blüten von Daphne Mezereum L. und Daphne alpina L. vorkommt und mit den Gerbsäuren die Grünfärbung durch Eisenchlorid gemeinsam hat. Das Daphnin zerfällt beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure in Glycose und Daphnetin $C^9 H^6 O^4$

$$C^{15} H^{16} O^9 + H^2 O = C^6 H^{12} O^6 + C^9 H^6 O^4$$

Das Cumarin

$$C^9 H^6 O^4 = C^6 H^2 \begin{cases} OH\ (4) \\ OH\ (3) \\ O\ \ (2) \\ CH : CH\ CO\ (1) \end{cases}$$

muß als Abkömmling des Pyrogallols gelten.

Um zu zeigen, wie mannigfach auch diese Verbindungen sein können, führen wir noch das Hesperidin an $C^{22} H^{26} O^{12}$, ein in Achsenorganen und Blättern, im Fruchtfleisch der reifen und unreifen Früchte verschiedener Citrusarten vorkommendes Phloroglycosid. Das Hesperidin geht ohne Wasseraufnahme beim Erhitzen mit verdünnten Säuren in Hesperetin

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

$C^{16}H^{14}O^6$ und Glycose über. Wahrscheinlich aber verläuft, wie Tiemann und Will[1]) nachgewiesen haben, der Spaltungsprozeß in folgender Weise:

$$\text{a)}\quad C^{22}H^{26}O^{12} + H^2O = C^6H^{12}O^6 + C^{16}H^{16}O^7$$
$$\text{b)}\quad C^{16}H^{16}O^7 - H^2O = C^{16}H^{14}O^6$$

Für das Hesperetin ist folgende Konstitutionsformel ermittelt worden:

$$C^6H^3\left\{\begin{array}{l} OH \quad (3) \\ OCH^3 \quad (4) \\ \quad (1) \qquad (1.) \\ CH:CH\,CO\,.\,O\,C^6H^3 \begin{array}{l} OH\ (3) \\ OH\ (5) \end{array} \end{array}\right.$$

Das Hesperetin wandelt sich beim Erhitzen mit verdünnten Säuren unter Wasseraufnahme weiter um in Phloroglucin und Hesperetinsäure $C^{10}H^{10}O^4$, welche mit Isoferulasäure, dem Methyläther einer der Dioxyzimmtsäuren, identisch ist.

$$C^{16}H^{14}O^6 + H^2O = C^6H^3(OH)^3 + C^{10}H^{10}O^4$$
$$C^{10}H^{10}O^4 = C^6H^3.\overset{3}{O}H\,.\,O\overset{4}{C}H^3.\,CH:\overset{1}{C}H\,COOH.$$

Das Hesperetin ist also eine ätherartige Verbindung von Isomethylkaffeesäure (Isoferulasäure) mit Phloroglucin. Die Hesperetinsäure liefert beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure bei 160° Methylchlorid und Kaffeesäure, welch' letztere in der Kalischmelze sich in Protocatechusäure und Essigsäure spaltet.

Die nahen Beziehungen, die zwischen Glycosiden, welche Protocatechusäure und Verwandte enthalten, und den Gerbsäuren bestehen, lassen vermuten, daß die Isomeren der Protocatechusäure, die aus dem Resorcin sich ableitenden Carboxylverbindungen, ähnliche Glycoside bilden werden. Ein für die Flechten charakteristischer glycosidartiger Körper, das Erythrin

$$C^{20}H^{22}O^{10} = C^6H^2.\overset{4}{C}H^3.\overset{2}{O}H\,.\,\overset{6}{O}H\,.\,C\overset{1}{O}O\,.\,CH^2.\,CH\,.\,OH\,.\,CH^2\,O\,O\overset{1}{C}\,.\,\overset{2}{O}H\,\overset{6}{O}H\,\overset{4}{C}H^3\,C^6H^2,$$

welches Reste einer der Methylprotocatechusäure isomeren, vom Resorcin $C^6H^4.\overset{1}{O}H\,.\,\overset{3}{O}H$ sich ableitenden Methylresorcylsäure enthält, zerfällt beim Kochen mit Barythydrat stufenweise in Orsellinsäure $C^8H^8O^4$ = Methylresorcylsäure = Dioxytoluylsäure $C^6H^2C\overset{1}{O}OH\,.\,\overset{2}{O}H\,.\,\overset{4}{C}H^3.\,\overset{6}{O}H\,.$ und Erythrit $CH^2.\,OH\,.\,CH\,.\,OH\,.\,CH\,.\,OH\,.\,CH^2.\,OH$. Bei weiterer Einwirkung von $Ba(OH)^2$ zerfällt die Orsellinsäure in Kohlensäure und Orcin $C^6H^3.\,\overset{1}{C}H^3.\,\overset{3}{O}H\,.\,\overset{5}{O}H$. Auch gerbsäureähnliche Anhydride, ähnlich denen der Protocatechusäure, sind von der Orsellinsäure bekannt und in Flechten verbreitet, so die Lecanorsäure $C^{16}H^{14}O^7$. ($2\,C^8H^8O^4 - H^2O = C^{16}H^{14}O^7$).

Durch Anhydridbildung aus einem Molekul Orsellinsäure und einem Molekul Everninsäure $C^6H^2(CH^3)^2(OH)^2COOH$. entsteht eine dem Tannin der Gallussäure entsprechende Evernsäure $C^{17}H^{18}O^8$, welche in der Flechte Evernia Prunastri vorkommt.

$$\begin{array}{l} C^6H^2\,C\overset{1}{O}OH\,.\,\overset{2}{O}H\,\overset{4}{C}H^3\,\overset{6}{O}H \\ C^6H^2(CH^3)^2(OH)^2\,COOH \end{array} - H^2O = C^{17}H^{18}O^8.$$

[1]) Ber. d. d. chem. Ges., 1881, p. 946.

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

Manche Gerbsäuren, deren Konstitution noch nicht bekannt ist, mögen Verbindungen ähnlicher Art sein.

Aus der großen Menge der für das Pflanzenleben so wichtigen Glycoside haben wir einige typische Beispiele ausgewählt, deren Zusammensetzung den Beweis lieferte, daß sie von den Gerbsäuren nicht getrennt werden können. Stellt man sämtliche, ihrer Konstitution nach bekannten Glycoside zusammen, so gelangt man zu dem überraschenden Resultate, daß, abgesehen von den wenigen, Stickstoff und Schwefel enthaltenden Glycosiden, alle neben Glycose ein-, zwei- und dreiatomige Phenole und Phenolsäuren, häufiger aber noch Vorstufen der letzteren, Alkohole und Aldehyde, enthalten. Die einatomigen Phenole mögen vorläufig noch von der Betrachtung ausgeschlossen bleiben, obgleich die Entstehung derselben im Pflanzenkörper nur im Anschluß an die höheren Phenole eine genügende Erklärung findet. Wir werden in einem späteren Abschnitte auf dieselben zurückkommen müssen.

Die in den Glycosiden mit Glycose verbundenen Reste der Phenole und Phenolsäuren müssen, wie wir oben auseinandergesetzt haben, zu den Gerbsäuren gerechnet werden oder stellen Vorstufen derselben dar. Nunmehr können wir den Gerbsäurebegriff durch den der Phenole und Phenolsäuren ersetzen, der für die Pflanzenphysiologie sich fruchtbarer erweisen wird, als der nicht scharf genug zu umgrenzende Gerbstoffbegriff. Eine dem Ergebnisse unserer Betrachtung entsprechende Übersicht der Gerbsäuren zu geben, können wir unterlassen, weil in allen chemischen Lehrbüchern die hierher gehörenden Körper, soweit ihre Zusammensetzung bekannt ist, ihre Plätze unter den Phenolen und Phenolsäuren gefunden haben. Nötig wäre nur, die Glycoside an die betreffenden Phenole und Phenolsäuren anzuschließen und den Catechinen einen Platz bei der Protocatechusäure anzuweisen. Vom chemischen Standpunkte aus ist eine andere Einteilung unmöglich. Das hat auch Braemer[1]) erkannt, dessen Übersicht über die Gerbsäuren ich hier in gekürzter Form wiedergeben will, weil sie einen beachtenswerten Versuch darstellt, die Beziehungen der Gerbsäuren zu verwandten Körpern auszudrücken. Braemer teilt die Gerbsäuren folgendermaßen ein:

1) Kein Phlobaphen bildende, einen Gallussäurekern enthaltende Gerbsäuren, ätherartige Verbindungen der Gallussäure, welche aus derselben durch Wasserverlust entstehen und durch Wasseraufnahme wieder in Gallussäure übergehen können.
2) Phlobaphen bildende, ketonartige, einen Gallussäurekern enthaltende Gerbsäuren. Sie haben die Tendenz, Wasser abzuspalten und Phlobaphene zu erzeugen.
3) Gerbsäuren mit Ellagsäurekern.
4) Phlobaphen bildende, einen Protocatechusäurekern enthaltende Gerbsäuren. Hierher gehören die Catechu-, Kino- und Quebrachogerbsäure.
5) Glycosidische Gerbsäuren.
6) Phloroglycosidische Gerbsäuren.

Die von Nickel[2]) empfohlene Einteilung in symmetrische und unsymmetrische Gerbsäuren, je nachdem sie von symmetrischen (Phloroglucin) oder unsymmetrischen (Pyrogallol) dreiatomigen Phenolen sich ableiten lassen, bezieht sich nur auf einen kleinen Kreis der Gerbsäuren. Ganz ausgeschlossen würden dann die von den zweiatomigen Phenolen und ihren

[1]) Braemer, l. c., p. 130.
[2]) bot. Centralbl., 1891. I., p. 395.

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

Carboxylverbindungen, der Protocatechusäure, Kaffeesäure, Orsellinsäure u. s. w. derivierenden Gerbsäuren sein.

Für die Pflanzenphysiologie ist es von größter Wichtigkeit, die Gerbsäuren und ihre Verwandten bis zu ihrem Ursprunge zurückzuverfolgen und ihre Umwandlungen in der Pflanze festzustellen. Wie neuere Untersuchungen ergeben haben, müssen als Ausgangsprodukte für die Gerbsäuren die zwei- und dreiatomigen Phenole gelten, welche aus den Kohlenhydraten durch einen Prozeß entstehen, der im engsten Zusammenhange mit der Assimilation im Blatte steht. Die Gerbsäuren sind demnach aufzufassen als mittlere Glieder einer nach verschiedenen Seiten hin divergierenden Entwickelungsreihe, die ihren Ursprung nimmt von den Di- und Trihydroxybenzolen und, wie schon angedeutet und im Folgenden näher auseinandergesetzt werden soll, in kohlenstoffreichen Verbindungen ihren Abschluß findet.

II. Entstehung und Umwandlungen der Gerbsäuren in der Pflanze.

Für die Beurteilung der Stellung der Gerbsäuren im Stoffwechsel der Pflanze ist die künstlich hervorzurufende Bildung derselben und ihrer Vorstufen, der dreiatomigen Phenole, aus Kohlenhydraten, wie sie Büsgen und Waage an isolierten Blättern gelang, von außerordentlicher Bedeutung gewesen. Beobachtungen an Blättern von Ampelopsis hederaeca wiesen Büsgen[1]) auf eine derartige Bildung hin. Den experimentellen Beweis für die Umwandlung der Kohlenhydrate in Gerbsäuren führte er in der Weise, daß er Schattenblätter verschiedener Pflanzen, wie Spiraea opulifolia L., Farsythia suspensa und Sambucus nigra, unter Ausschluß des Lichtes in geeigneter Weise mit der Oberseite auf eine zehnprozentige Traubenzuckerlösung legte. Der Erfolg war eine starke Zunahme des Gerbsäuregehaltes, besonders im Parenchym des Hauptnerven, dessen nächster Umgebung und im grünen Blattgewebe. Durch ähnliche Versuche mit Schattenblättern von Acer platanoides, Platanus occidentalis und Quercus sessiliflora gelang es bald darauf Waage,[2]) als Zwischenprodukte dieser Umwandlung die dreiatomigen Phenole, besonders das Phloroglucin, zu erhalten, dessen weite Verbreitung im Pflanzenreiche er mit Hilfe der empfindlichen Vanillin-Salzsäurereaktion nachzuweisen vermochte. Obgleich theoretisch der Assimilationsprozeß selbst nach der Gleichung

$$6\,CO^2 + 3\,H^2O = C^6H^3(OH)^3 + 6\,O^2$$

verlaufen, also zur Bildung eines dreiatomigen Phenoles führen könnte, so sind letztere doch nicht als direkte Produkte der Assimilation anzusehen, weil alle Beobachter darin übereinstimmen, daß eine Beteiligung des Chlorophyllkornes bei ihrer Bildung ausgeschlossen ist. Die Umwandlung der Kohlenhydrate zu Phloroglucin und selbstverständlich auch zu Pyrogallol und Oxyhydrochinon geht durch Wasserabspaltung vor sich: $C^6H^{12}O^6 - 3\,H^2O = C^6H^3(OH)^3$.

---

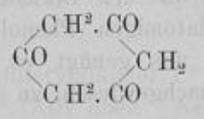
[1]) M. Büsgen, Beobachtungen über das Verhalten des Gerbstoffes in den Pflanzen, p. 24 u. f. Sonder-Abdruck aus der Jenaischen Zeitschrift für Naturwissenschaft, XXIV. Bd., N.F. XVII. Jena 1889.

[2]) Berichte d. d. bot. Ges., VIII., p. 273.

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

Die Bildung der Gallussäure aus Pyrogallol und der Phloroglucingerbsäure aus Phloroglucin, der wichtigsten dieser Reihe angehörenden Tannogene, durch Aufnahme von Kohlensäureanhydrid wird um so leichter im Pflanzenkörper möglich sein, als selbst zur künstlichen Darstellung genannter Trioxybenzoesäuren ein Erwärmen des Pyrogallols und Phloroglucins mit einer mäßig konzentrierten Lösung von Ammoniumdicarbonat ausreicht.[1])

Wir haben es hier mit einem Übergange aus der Fettreihe in die Benzolreihe zu thun, der außerhalb des Pflanzenkörpers bisher auf unüberwindliche Schwierigkeiten gestoßen ist. Als Zwischenstufe der durch die Formel angedeuteten ungewöhnlichen Umwandlung ist vielleicht eine Verbindung anzusehen, in der die ringförmige Verknüpfung der Kohlenstoffatome zu einem Benzolkern noch nicht eingetreten ist, in der noch unveränderte, an die Zusammensetzung der Kohlenhydrate erinnernde CH^2- und CO-Gruppen enthalten sind. Bemerkenswert ist jedenfalls, daß das Phloroglucin selbst sowohl die Eigenschaften eines Alkohols wie die eines Ketones besitzt und die Oxydation desselben zu Oxalsäure am leichtesten verständlich wird unter Zugrundelegung der Formel:



Nachdem die Bildung der dreiatomigen Phenole, der Vorstufen der Gallussäure- und Phloroglucingerbsäuren, sowie der vom Oxyhydrochinon sich ableitenden Cumarine, aus Kohlenhydraten im Pflanzenkörper durch einen Prozeß, der neben der Assimilation einhergeht, sicher festgestellt ist, liegt die Frage nahe, ob die Entstehung der zweiatomigen Phenole und ihrer Carboxylverbindungen, von denen die Protocatechusäure einer großen Zahl von Gerbsäuren zu Grunde liegt, auf ähnliche Weise erklärt werden kann.

Das Vorkommen von Brenzcatechin $C^6 H^4 (\overset{1}{OH}) (\overset{2}{OH})$ zugleich mit organischen Säuren in herbstlich rotgefärbten Blättern sowie in lebhaft vegetierenden Pflanzenteilen ließ C. Kraus[2]) einen Zusammenhang derselben vermuten, der, wie er ausführlich auseinander setzte, nur in der gemeinsamen Entstehung aus Kohlenhydraten seinen Grund haben könne. Nachdem Gerup-Besanez die Bildung von Brenzcatechin in den Blättern von Ampelopsis hederacea festgestellt hatte, gelang es Hoppe-Seyler durch Einwirkung von Wasser in zugeschmolzenen Röhren auf Kohlenhydrate, wie Filtrierpapier, Stärkemehl, Rohrzucker und Milchzucker neben Ameisensäure Brenzcatechin künstlich darzustellen:

$$7\, C^6 H^{12} O^6 = 6\, C^6 H^4 (OH)^2 + 6\, H\, COOH + 18\, H^2 O.$$

Unter Voraussetzung einer erhöhten Umsetzungsfähigkeit chemischer Verbindungen im Stoffwechsel der Pflanze, die, wie allgemein anerkannt wird, durch die Mitwirkung des Protoplasmas bedingt ist, läßt sich nach Kraus die Bildung des Brenzcatechins aus Kohlenhydraten in der Pflanze durch folgende Formel versinnlichen:

$$C^6 H^{12} O^6 = C^6 H^4 (OH)^2 + 3\, H^2 O + O.$$

---

[1]) Wöhler-Fittig org. Chemie, p. 707, 11. Auflage.

[2]) Just, Jahresbericht I., 328.

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

Der aus dem Kohlenhydrat austretende Sauerstoff oxydiert, ohne frei zu werden, weitere Molekule Kohlenhydrat zu organischen Säuren, z. B.

$$C^6 H^{12} O^6 + O^6 = 6\ H\ COOH \text{ (Ameisensäure) oder } C^6 H^{12} O^6 + 9\ O = 3\ C^2 O^4 H^2 \text{ (Oxalsäure).}$$

Ferner sucht Kraus geltend zu machen, daß die Bildung eines aromatischen Körpers auch aus dem Aldehyd H COH, dem ersten Assimilationsprodukt nach der Bayerschen Hypothese, denkbar ist. Durch Kondensation von sechs Molekülen Aldehyd entsteht $C^6 H^6 (OH)^6$, ein mit den aromatischen Körpern nahe verwandtes Kohlenhydrat, welches unter Abspaltung von Sauerstoff durch innere Umlagerung in Brenzcatechin übergehen kann. Brunner und Chuard[1]), welche die weite Verbreitung der von ihnen isolierten Glycobernsteinsäure $C^6 H^{10} O^4 (C^4 H^5 O^4)^2$ im Pflanzenreiche nachgewiesen haben, halten dagegen die organischen Säuren für Reduktionsprodukte der Kohlensäure und nehmen eine gleichzeitige Bildung von organischen Säuren und Zucker in den Blättern an, welche sich teilweise zu Glycosiden vereinigen. Neben organischen Säuren entstehen als fernere Reduktionsprodukte, Alkohole, Aldehyde und Ketone; hierher würde auch das Hydrochinon gehören, das der Bernsteinsäure nahe verwandt ist. Welche Ansicht über die Entstehung der zweiatomigen Phenole sich bei weiteren Untersuchungen auch als zutreffend herausstellen mag, uns genügt es, die Möglichkeit ihrer Bildung aus Kohlenhydraten durch einen Prozeß nachgewiesen zu haben, der mit der Assimilation im engsten Zusammenhange steht.

Das Resultat, zu dem wir im ersten Abschnitte gelangten, wies auf die Wichtigkeit der Vorstufen der Gerbsäuren hin, zu denen wir nun mit voller Sicherheit die zwei- und dreiatomigen Phenole rechnen dürfen, während den Gerbsäuren selbst als mittleren Gliedern der früher dargestellten Entwickelungsreihe nur eine untergeordnete Bedeutung zukommen kann. Zur näheren Erläuterung mögen einige der wichtigsten Umsetzungen der zweiatomigen Phenole und ihrer Abkömmlinge hier einen Platz finden. Wie die dreiatomigen Phenole, besonders das Phloroglucin, so sind auch die zweiatomigen, besonders das Hydrochinon, imstande, mit Zucker glycosidartige Verbindungen einzugehen. Als Repräsentant derartiger Verbindungen kann das Arbutin gelten

$$C^{12} H^{16} O^7 = C^6 H^{11} O^5 . O\ C^6 H^4 . OH\ .,$$

welches in den Blättern von Arctostaphylus uva ursi L., officinalis, glauca und in anderen Ericaceen gemeinsam mit Methylarbutin vorkommt und einen wichtigen Baustoff darstellt. Es zerfällt beim Kochen mit verdünnten Säuren in Glycose und Hydrochinon

$$C^{12} H^{16} O^7 + H^2 O = C^6 H^{12} O^6 + C^6 H^4 . \overset{1}{O}H\ \overset{4}{O}H$$

Von dem begleitenden Methylarbutin läßt es sich durch Überführung in das in kaltem Wasser sehr schwer lösliche Benzylarbutin trennen. Aus den zweiatomigen Phenolen lassen sich ferner die im Pflanzenreiche außerordentlich verbreiteten aromatischen Aldehyde ableiten, welche wohl in den meisten Fällen durch Oxydation der zugehörigen Alkohole entstehen, so das bekannte Methylprotocatechualdehyd, das Vanillin aus dem Coniferylalkohol:

---

[1]) Just, Jahresbericht XV., 163. Ber. d. d. chem. Ges., 1886, p. 595.

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

$$C^6H^3\begin{cases}OH & (4)\\ OCH^3 & (3)\\ CH:CH.CH^2.OH\,(1)\end{cases}+O_6=C^6H^3\begin{cases}OCH^3\,(3)\\ OH\quad(4)\\ COH.\,(1)\end{cases}+2\,CO^2+2\,H^2O.$$

Der Coniferylalkohol kommt mit Glycose verbunden als Coniferin

$$C^{16}H^{22}O^8=C^6H^{11}O^5.\overset{4}{O}.C^6H^3(O\overset{3}{C}H^3)\,\overset{1}{C}H:CH.CH^2.OH$$

im Cambialsafte der Nadelhölzer vor. Ich denke mir die Bildung des Coniferylalkohols folgendermaßen: Brenzcatechin geht mit Methylalkohol (aus Glycolsäure $CH^2.OH.COOH$, einem Oxydationsprodukte der Kohlenhydrate, durch Austritt von CO^2 entstanden) in Guajacol $C^6H^4OH.OCH^3$ über. Guajacol liefert durch Kondensation mit einem, der Seitenkette $CH:CH\,CH^2OH$ entsprechend zusammengesetzten Alkohol, vielleicht dem normalen Propenylalkohol, $CH^2.OH.CH^2.CH^2OH$ einem Hydroconiferylalkohol nach der Gleichung:

$$C^6H^4.OH.OCH^3+CH^2.CH.CH^2.CH^2.OH=C_6H_3\begin{cases}OH\\ OCH^3\\ CH^2.CH^2.CH^2.OH+H_2O.\end{cases}$$

Letzterer geht durch Oxydation in Coniferylalkohol $C^6H^3.OH.OCH^3.CH:CH.CH^2OH$ und schließlich in Vanillin $C^6H^3.OH.OCH^3.COH$ über. Neben Vanillin findet sich im Coniferenholze häufig Eugenol

$$C^6H^3.O\overset{3}{C}H^3.\overset{4}{O}H.\overset{1}{C}H^2CH.CH^2$$

und Isoeugenol

$$C^6H^3.O\overset{4}{C}H^3.\overset{3}{O}H.CH^2.\overset{1}{C}H.CH^2$$

deren Bildung auf ähnliche Kondensationen hinweist:

$$C^6H^4.OH.OCH^3+CH^2.OH.CH^2CH^2COOH=C^6H^3OH.OCH^3.CH^2.CH^2.CH^2.COOH.$$

$$C^6H^3.OCH^3.OH.CH^2.CH^2.CH^2COOH+O=C^6H^3.OCH^3.OH\,CH^2.CH.CH^2+H^2O+CO^2.$$

Das Protocatechualdehyd kann in der Pflanze auch direkt entstehen durch Kondensation des Brenzcatechins mit Ameisensäure in statu nascendi, welche neben Brenzcatechin in den Blättern der Nadelhölzer nachgewiesen ist. Auch die künstliche Darstellung der aromatischen Phenolaldehyde durch Erhitzen der Phenole mit Chloroform und Kaliumhydroxyd beruht auf der Wirkung der Ameisensäure in statu nascendi.

$$C^6H^4\overset{1}{O}H.\overset{2}{O}H+CHCl^3+3\,KOH=a)\,CH.OH.OH.OH+3\,KCl=HCOOH+H^2O+3KCl$$

$$b)\,C^6H^4.\overset{1}{O}H.\overset{2}{O}H+HCOOH=C^6H^3.\overset{4}{O}H\,\overset{3}{O}H.\overset{1}{C}OH+H^2O.$$

In derselben Weise entsteht aus Hydrochinon und Ameisensäure das Gentisinaldehyd (Oxysalicylaldehyd) $C^6H^3.\overset{5}{O}H.\overset{2}{O}H\,\overset{1}{C}OH$. Die zugehörige Gentisinsäure (Oxysalicylsäure), das Oxydationsprodukt des Gentisinaldehydes, findet sich in der Wurzel von Gentiana lutea in einer der Zusammensetzung nach den Tanninen entsprechenden Anhydridform als Gentisin

$$(OH)^2C^6H^3.CO\,C^6H^2.CH^3\begin{matrix}O\\ |\\ O\end{matrix}$$

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

Durch schmelzendes Kaliumhydroxyd zerfällt es in Essigsäure, Phloroglucin und Oxysalicylsäure. Nicht unmöglich ist ferner die Bildung der Aldehyde in der Pflanze durch Abspaltung von Calciumcarbonat aus einem Gemische der Kalksalze der betreffenden Säure und Ameisensäure, die allen Aldehyden der aromatischen Reihe eigentümlich ist, z. B.

$$C^6H^3\left\{\begin{array}{l}OH\\OH\\COO\\HCOO\end{array}\right\}Ca = C^6H^3\left\{\begin{array}{l}OH\\OH\\COH\end{array}\right. + CaCO^3.$$

Daß auch die Aldehyde der Phenole mannigfache Kondensationsprodukte mit organischen Säuren geben können, beweisen die künstlich mit Benzaldehyd auszuführenden Reaktionen. So z. B. kondensieren sich Benzaldehyd und Bernsteinsäure unter Abspaltung von Wasser und Kohlensäure zu Phenylisocrotonsäure

$$C^6H^5.COH + COOH.CH^2CH^2.COOH = C^6H^5CH:CH.CH^2.COOH + H^2O + CO^2.$$

Durch Kondensation mit Äpfelsäure COOH . CH OH . CH OH . COOH bilden die zweiatomigen Phenole die sogenannten Cumarine, welche ähnliche Beziehungen zu den Gerbsäuren dieser Reihe aufweisen wie die früher erwähnten, von den dreiatomigen Phenolen sich ableitenden Dioxycumarine, das Aesculin vom Oxyhydrochinon und das Daphnetin vom Pyrogallol, zu den Gallusgerbsäuren und Phloroglucingerbsäuren. Aus der Äpfelsäure bildet sich neben Ameisensäure erst das Halbaldehyd der Malonsäure:

a) $$\begin{array}{l}COOH\\|\\CH.OH\\|\\CH.OH\\|\\COOH\end{array} = HCOOH + \begin{array}{l}CHO\\|\\CH^2\\|\\COOH.\end{array}$$

b) $$C^6H^4(OH)^2 + \begin{array}{l}CHO\\|\\CH^2\\|\\COOH\end{array} = C^6H^3\left\{\begin{array}{l}OH\\O\\CH:CH.CO\end{array}\right. + 2H^2O.$$

Von den 3 isomeren Cumarinen der Dioxyzimmtsäure ist bisher nur das Umbelliferon

$$C^6H^3\left\{\begin{array}{ll}OH & (4)\\O & (2)\\CH:CH.CO & (1)\end{array}\right.$$

im Pflanzenreiche nachgewiesen worden. In genetischem Zusammenhange mit diesen Cumarinen stehen die im Pflanzenkörper vorkommenden Dioxyzimmtsäuren, von denen die Kaffeesäure

$$C^6H^3\left\{\begin{array}{ll}OH & (4)\\OH & (3)\\CH:CH.COOH & (1)\end{array}\right.$$

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

mit Zucker verbunden die Kaffeegerbsäure bildet, ferner die Ferulasäure

$$C^6H^3\begin{cases} OCH^3 & (4) \\ OH & (3) \\ CH:CH.COOH & (1) \end{cases}$$

und Isoferulasäure

$$C^6H^3\begin{cases} OH & (4) \\ OCH^3 & (3) \\ CH:CH.COOH & (1) \end{cases}$$

in der Asa foetida, dem Gummiharze von Scorodosma foetidum. Die Dioxyzimmtsäuren gehen durch Oxydation der Seitenkette CH : CH . COOH leicht in Protocatechusäure über.

Eine ebenso wichtige Umsetzung der zweiatomigen Phenole ist die Bildung von Salicylsäure durch Kondensation mit freier Ameisensäure im Gegensatz zu der oben erwähnten Aldehydbildung mit Ameisensäure in statu nascendi.

$$C^6H^4\overset{2}{O}H.\overset{1}{O}H + HCOOH = C^6H^4\overset{2}{O}H\overset{1}{C}OOH + H^2O$$

Obgleich diese Umsetzung künstlich nicht durchgeführt ist, vielmehr als Endprodukt Phtalsäure $C^6H^4(COOH)^2$ erhalten wird, hindert doch nichts, in der Pflanze als Zwischenprodukt die Salicylsäure anzunehmen. Sie findet sich in den Blüten von Spiraea ulmaria; der Methyläther der Salicylsäure kommt im flüchtigen Öl von Gaultheria procumbens, punctata und leucocarpa vor. Bemerkenswert ist, daß auch das Salicylaldehyd in allen Teilen der krautigen Spiraeen sich findet. Für das Salicylaldehyd kann eine ähnliche Art der Entstehung angenommen werden, wie für die Aldehyde der zweiatomigen Phenole, entweder direkt aus dem Gemische der Calciumsalze der Salicylsäure und Ameisensäure oder durch Oxydation des Saligenins

$$C^6H^4\begin{cases} OH & (2) \\ CH^2OH & (1), \end{cases}$$

welches mit Glycose vereinigt als Salicin in verschiedenen Salixarten vorkommt. Das Saligenin entsteht vielleicht ähnlich wie der Benzylalkohol aus Benzaldehyd

$$2\,C^6H^4\begin{cases} COH\,(2) \\ OH\ \ (1) \end{cases} + H^2O = C^6H^4\begin{cases} OH \\ CH^2OH \end{cases} + C^6H^4\begin{cases} OH \\ COOH\,. \end{cases}$$

Die Salicylsäure, deren Bildung im Pflanzenreich nur aus dem Brenzcatechin möglich ist, muß als Muttersubstanz für eine große Zahl aromatischer, der Reihe der einatomigen Phenole angehörender Verbindungen angesehen werden. Es würde uns zu weit führen, die Bildung dieser Körper bis ins Einzelne zu verfolgen. Die einatomigen Phenole selbst kommen wegen ihrer giftigen Eigenschaften im Pflanzenkörper nicht vor. Ihre Bildung aus Kohlenhydraten ist ausgeschlossen wegen der geraden Anzahl der Wasserstoffatome in letzteren, während das Phenol nur eine Hydroxylgruppe enthält. Nur substituierte einatomige Phenole, die durch Ersatz von Wasserstoffatomen im Benzolkern durch Kohlenwasserstoffreste ihre giftige Wirkung eingebüßt haben, kommen im Pflanzenreiche vor. Dazu gehört das Thymol

$$C^6H^3\begin{cases} OH & (1) \\ C^3H^7 & (2) \\ CH^3 & (5), \end{cases}$$

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

welches in Thymianöl von Thymus vulgaris und im Öle von Monarda punctata von Cymol $C^{10}H^{14}$ und Thymen $C^{10}H^{16}$ begleitet wird, ebenso das isomere Carvacrol.

Durch Kondensation von Brenzcatechin

$$C^6H^4 \begin{matrix} \overset{2}{O}H \\ \overset{1}{O}H \end{matrix}$$

und 2 Molekülen Ameisensäure mit conc. Schwefelsäure entsteht Phtalsäure

$$C^6H^4(OH)^2 + 2\,H\,COOH = C^6H^4(COOH)^2 + 2\,H^2O\,.$$

Phtalsäure-Anhydrid und Brenzcatechin kondensieren sich weiter zu Dioxyanthrachinon $C^{14}H^8O^4$, welches mit Glycose verbunden das in alter Krappwurzel enthaltene Glycosid Ruberythrinsäure bildet. Eine isomere der Ruberythrinsäure, die Frangulinsäure, bildet mit Glycose verbunden das Glycosid Frangulin, den gelben Farbstoff der Rinde von Rhamnus frangula. Die Kondensationen von Phtalsäure-Anhydrid mit zweiatomigen Phenolen können aber auch einen anderen Verlauf nehmen, dann entstehen die Oxylactone (Phtaleïne), z. B. das Fluoresceïn

$$C^{20}H^{12}O^5 = \underset{\underset{CO}{|}}{C^6H^4}.\underset{\underset{O}{|}}{C}\left\{\begin{matrix} C^6H^3.OH \\ C^6H^3.OH \end{matrix}\right\}O$$

Nahe Verwandtschaft mit diesen Körpern zeigt eine Reihe von Kernfarbstoffen, deren Beziehungen zu den Gerbsäuren in einem früheren Abschnitte hervorgehoben worden sind. Das Haematoxylin $C^{16}H^{14}O^6$, der Hauptbestandteil des Kernholzes von Haematoxylon campechianum, ist zwar selbst kein Farbstoff, geht aber durch Oxydation leicht in das gefärbte Haemateïn über. Letzteres besitzt die größte Ähnlichkeit mit dem Galleïn, einem Abkömmlinge der Gallussäure. Ähnlich verhält sich das Brasilin $C^{16}H^{14}O^5$ im Fernambukholz von Caesalpinia brasiliensis Sw. und im Sappanholz von Caesalpinia Sappan L.

Während die Dioxyanthrochinone durch Kondensation von Phtalsäure-Anhydrid mit zweiatomigen Phenolen entstehen und die Trioxyanthrachinone in derselben Weise von den dreiatomigen Phenolen abgeleitet werden können, verdanken die höheren Antrachinone in der Pflanze den Gerbsäuren ihren Ursprung. Aus dem Protocatechusäureanhydrid bildet sich das Tetraoxyanthrachinon, aus dem Tannin das Endglied in der Reihe dieser Verbindungen, das Hexaoxyanthrachinon, die Rufigallussäure.

Wir sind unmerklich zu den Endprodukten der Entwickelungsreihe gelangt, die, wie wir in einem früheren Abschnitte auseinandergesetzt haben, von den Phenolen und Phenolsäuren ihren Ausgang nimmt und in kohlenstoffreichen Verbindungen ihr Ende findet, und können das bisher Festgestellte folgendermaßen zusammenfassen: Die in fast allen Pflanzen vorkommenden einfachen und substituierten Phenole und Phenolsäuren, nebst deren Anhydriden, die wegen der bei den meisten in gleicher Weise auftretenden Reaktionen mit Fe^2Cl^6 und $K^2Cr^2O^7$ unter dem Namen „Gerbsäuren" zusammengefaßt worden sind, entstehen aus den Kohlenhydraten, mit denen besonders die Phenole als Glycoside vereinigt bleiben. Ehe die Phenole in Phenolsäuren und deren Anhydride übergehen, wandeln sie sich in Alkohole und Aldehyde um, deren Vorkommen im Cambialsafte auf eine wichtige Rolle im Stoffwechsel der Pflanze hinweist.

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

III. Verteilung und physiologische Bedeutung der Gerbsäuren in der Pflanze.

Nur wenige von den Forschern, die sich mit der Verteilung und physiologischen Bedeutung der Gerbsäuren in der Pflanze beschäftigt haben, sind sich bewußt gewesen, daß die Gerbsäuren als mittlere Glieder einer ununterbrochenen, nur von gewissen Punkten aus nach verschiedenen Seiten divergierenden Entwickelungsreihe der Kohlenhydrate, im Stoffwechsel der Pflanze mit ihren Vorstufen und schließlichen Umwandlungsprodukten in engstem Zusammenhange stehen. Wenn man die größere oder geringere Reaktionsfähigkeit der einzelnen Glieder der ausführlich geschilderten Entwickelungsreihe als Maßstab für ihre Beteiligung am Stoffwechsel der Pflanze gelten läßt, so wird den Phenolen und Phenolsäuren wegen der mannigfachen Umsetzungen, die sie erfahren können, eine größere Bedeutung im Pflanzenkörper zuerkannt werden müssen als den Gerbsäuren, die gleichsam Ruhezustände darstellen und höchstens durch Wasserverlust in Phlobapheue und Kernfarbstoffe überzugehen vermögen. Die meisten Botaniker haben auf Sanios[1]) Vorschlag als Erkennungsmittel für Gerbsäuren bei mikroskopischen Untersuchungen das Kaliumbichromat benutzt, welches mit fast allen Phenolen und Phenolsäuren, soweit sie unveränderte Hydroxylgruppen enthalten, rotbraungefärbte Niederschläge giebt. Die Schlüsse aus ihren Beobachtungen gelten den Gerbsäuren, müssen aber vom chemischen Standpunkte aus auf die ganze Entwickelungsreihe bezogen werden, deren einzelne Glieder für den Stoffwechsel der Pflanze von verschiedenem Werte sind. Die Vorstufen der Gerbsäuren, in dünner Lösung in den Zellen verteilt, sind bei diesen Untersuchungen meist nicht genügend berücksichtigt worden, die Umwandlungsprodukte, durch das Erkennungsmittel in kompakten Massen niedergeschlagen, treten stärker hervor und rufen den Eindruck einer starren Unveränderlichkeit in uns wach. „L'immobilité", sagt Braemer[2]) mit Recht am Schlusse seiner Auseinandersetzung über die Phlobaphene, „que beaucoup d'auteurs ont attribuée aux tanins, dans les tissus, revient certainement à ces rouges phlobaphéniques." Es dürfte deshalb vielleicht zur Klärung der noch immer sich schroff gegenüberstehenden Ansichten über die Bedeutung der Gerbsäuren im Stoffwechsel der Pflanze beitragen, wenn wir im Folgenden die bisherigen Ergebnisse der physiologischen Forschungen über die Gerbsäuren von dem früher entwickelten chemischen Standpunkte aus einer Besprechung unterziehen.

Die unter der Bezeichnung „Gerbsäuren" zusammenzufassenden Phenolverbindungen finden sich nach den übereinstimmenden Angaben aller Beobachter nur in lebensfähigen parenchymatischen Zellen, stets als Inhalt derselben in Lösung, nicht in der Zellmembran und im Protoplasma.

Zur Zeit der Vegetationsruhe im Oktober zeigt beispielsweise ein einjähriger Zweig von Eucalyptus globulus Lab. mit zwei Paaren von ungestielten, horizontal ausgebreiteten Blättern, nachdem er über eine Woche in mäßig conc. Lösung von Kaliumbichromat verweilt hat, auf dem Querschnitte einen braunen Niederschlag in allen Epidermiszellen. Die Zellen der Collenchymschichten sind nur teilweise frei von Gerbsäure. In den Bastfasern fehlt sie vollständig, zwischen ihnen hindurch aber ziehen sich mit Gerbsäure erfüllte Rindenmarkstrahlen, welche von einreihigen, tangential verlaufenden, die Bastschicht in

[1]) Bot. Zeitung, 1863, p. 18.
[2]) l. c., p. 114.

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

oblonge Felder teilenden Bändern von gerbsäurehaltigen Zellen gekreuzt werden. Diese Zellenzüge stellen durch das Cambium hindurch eine Verbindung mit den gerbsäurereichen Markstrahlen des Holzes her. Das Cambium selbst ist frei von Gerbsäure, ebenso fehlt sie in den Gefäßen und gefäßartigen Tracheïden. Besonders starke Braunfärbung mit $K^2 Cr^2 O^7$ zeigen die die Ölbehälter umgebenden Zellkreise. Ähnlich ist die Verteilung der Gerbsäuren im Frühlinge beim Wiedererwachen der Vegetation, nur zeigt zu dieser Zeit auch das Cambium einen starken Gerbsäuregehalt. In den Blättern von E. globulus Lab. sind mit Gerbsäure angefüllt die Epidermiszellen der Ober- und Unterseite, das gesamte Palisadengewebe, das Schwammparenchym und die Geleitzellen der Gefäßbündel, zu welchen sogenannte „Gerbstoffbrücken" von den Epidermiszellen führen. Auch im Gewebe des Blattes sind die Ölbehälter von einem Kranze gerbsäurehaltiger Zellen umgeben.

Über die Art des Auftretens der Gerbsäuren in den einzelnen Zellen hat Klercker[1]) eingehende Untersuchungen angestellt, die deswegen nicht ganz einwandfrei sind, weil er zur Lokalisierung der Gerbsäuren die Speicherung von Methylenblau angewandt hat, die noch mehr der Aufklärung bedarf wie alle anderen Arten des Nachweises der Gerbsäuren.

Nach Klercker kommt der Gerbstoff in der Pflanzenzelle am häufigsten in gelöster Form im Zellsafte, seltener als nichtflüssige, amorphe Masse vor. Wo der Gerbstoff gelöst vorkommt, bildet er mit anderen Stoffen den Zellsaft, sonst ist der Zellsaft durch eine Niederschlagsmembran vom Gerbstoff getrennt, der dann in Form von dickflüssigen, ölartigen Massen, sogenannten Gerbstoffblasen, erscheint. Die Entwickelungsgeschichte dieser Gerbstoffvacuolen zeigt, daß sie zuerst im Protoplasma auftreten, mit zunehmendem Alter an Größe und Zahl zunehmen und schließlich zu einer oder mehreren Vacuolen zusammenfließen. — Die bisherigen Ansichten über die physiologische Bedeutung der Gerbsäuren in der Pflanze hat Gr. Kraus[2]) zusammengestellt und, wie er glaubte, durch quantitative Bestimmungen des Gerbsäuregehaltes der einzelnen Pflanzenteile feste „Grundlinien zu einer Physiologie des Gerbstoffs" geschaffen. Gegen die von Kraus angewandte Methode der quantitativen Bestimmung der Gerbsäuren im Pflanzenkörper mittels übermangansauren Kalis hat Reinitzer[3]) schwerwiegende Bedenken geäußert, die bisher weder von botanischer noch von chemischer Seite widerlegt worden sind. Sie beeinträchtigen in hohem Grade die Zuverlässigkeit der von Kraus erhaltenen Resultate. Die wichtigsten Ergebnisse der Untersuchungen von Kraus sind folgende: Die Gerbstoffproduktion im Blatte hängt mit einem Prozesse zusammen, der neben der Assimilation einhergeht. Niemals ist im oder am Chlorophyllkorn durch $K^2 Cr^2 O^7$ ein Niederschlag erhalten worden. Grüne Blätter vermehren im Licht, nicht im Dunkel, ihren Gerbstoffgehalt. Nichtgrüne Blätter sind auch nicht fähig, Gerbstoff zu erzeugen. In kohlensäurefreier Luft unterbleibt auch in grünen Blättern die Gerbstoffproduktion. Der in den Blättern im Anschluß an die Assimilation erzeugte Gerbstoff wird im Stamm und in den Ästen vorwiegend, wenn nicht ausschließlich, in der Rinde abwärts geleitet in die verschiedenen Reservestoffbehälter. Quantitative Bestimmungen des Gerbstoffgehaltes in den Reservestoffbehältern während der Vegetationsruhe und nach dem Austreiben der Blätter sowie nach Eintritt der Blüten- und

[1]) John E. F. af Klercker, Studien über Gerbstoffvacuolen, Bihang till Kongl. svenska vetenskapsakademiens handlingar. Bd. XIII., afdelning III., No. 8, p. 15ff.

[2]) Gr. Kraus, Grundlinien zu einer Physiologie des Gerbstoffs. 1889.

[3]) Reinitzer, Ber. d. d. bot. Ges., VII.

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

Fruchtbildung mußten über eine etwaige Verwendung des Gerbstoffs als plastisches Material Aufschluß geben. Kraus kommt zu dem Resultat, daß bei der Entfaltung der Organe der in den Rhizomen niedergelegte Gerbstoff nicht wieder in den Stoffwechsel hineingezogen wird, ja daß er sich beim Austreiben der Knospen ganz auffällig vermehrt, also eine andere Entstehungsursache haben muß, als der Gerbstoff des Blattes. In den abgestorbenen Rhizomen ist der in frischem Zustande in denselben so reichlich vorhandene Gerbstoff nur noch in geringen Mengen zu finden. Kraus weist zur Erklärung dieser Erscheinung auf die Bildung von Farbstoffen aus sich zersetzenden Gerbsäuren hin und glaubt, daß der bei dieser Umwandlung der Gerbsäuren frei werdende Zucker noch der Pflanze zu gute kommen könne. Ebenso wie die quantitative Analyse eine Nichtverwendung des in Rhizomen abgelagerten Gerbstoffs ergab, konnte auch nachgewiesen werden, daß in den Früchten der Gerbstoff bis zur Reife sich vermehrt. In Bezug auf den Gerbstoff in ausdauernden Blättern der Holzgewächse gelangt er zu folgenden Resultaten: Im Laufe des Winters findet keine Veränderung, im Frühlinge keine Verminderung, also auch keine Verwendung, im Sommer offenbar eine Vermehrung des Gerbstoffs statt. Von einer Verwendung des Gerbstoffs als Reservestoff, wie sie Schulz[1]) annehmen zu müssen glaubte, kann daher keine Rede sein, denn selbst beim Austreiben der Knospen findet in den Zweigen eine Vermehrung des Gerbstoffs statt, während die wirklichen Reservestoffe nach den Verbrauchsorten hin auswandern, also in den Reservestoffbehältern sich vermindern. Im Gegensatz zu Westermayer[2]) und anderen Beobachtern leugnet er eine Auswanderung des Gerbstoffs aus den Blättern vor dem herbstlichen Laubfall. Über die Wege, auf denen der im Blatte gebildete Gerbstoff aus der Rinde ins Holz gelangt, herrscht unter allen Forschern Übereinstimmung. Kraus sagt wörtlich:[3]) „Von dem Hauptstrome, der sich im Bast bewegt, geht der Gerbstoff offenbar in den Markstrahlen in zwei Hauptlager, von denen eins, das reichhaltigere, außen in der Rinde, das andere, nicht minder wichtige, innen im Holze liegt. An beiden Orten wird der Gerbstoff nicht blos in den neuentstandenen Holz- und Bastlagen niedergelegt, derselbe fließt auch, wie die Versuche zeigen, den Rinden- und Holzlagen früherer Jahre zu. Die Folge davon ist, daß in der Rinde, besonders deutlich aber im Holze, centrifugal vom Cambium, eine Zunahme des Gerbstoffgehaltes zu konstatieren ist. Dieser Zunahme folgt später eine Abnahme, offenbar unter Zersetzung des Gerbstoffs. Die auffallendsten Spaltungsprodukte desselben sind in der Rinde die bekannten Phlobaphene, im Holz aber die wichtigen Stoffe, die als Kernstoffe oder Xylochrom die Verkernung des Holzes bewirken helfen.“ Hier wird dem Gerbstoffe im Holze eine so wichtige Rolle zugeschrieben, daß alles, was Kraus sonst über die physiologische Bedeutung der Gerbsäuren in der Pflanze sagt, erst in zweiter Linie in Betracht kommt. Am Schlusse des dritten Abschnittes[4]) werden als Momente für die physiologische Bedeutung des Gerbstoffs der adstringierende Geschmack, als Schutzmittel gegen Tierfraß, und die fäulniswidrige Wirkung in den Vordergrund gestellt. Nachdem die Beziehungen der Gerbsäuren zu den älteren Holzschichten sicher erwiesen sind, bedarf es nur eines kurzen Hinweises auf die

[1]) E. Schulz, Über Reservestoffe in immergrünen Blättern, mit besonderer Berücksichtigung des Gerbstoffs. Flora, 1888, p. 223 u. 248.

[2]) Sitzungsber. d. Königl. preuß. Akad. d. Wiss., 1885, p. 1115.

[3]) l. c., p. 33.

[4]) l. c., p. 21.

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

Zusammensetzung des Holzes überhaupt, an der Phenole und deren Abkömmlinge, besonders Aldehyde, neben Kohlenhydraten beteiligt sind, um auch die Vorstufen der Gerbsäuren mit der Verholzung der Zellwände in Zusammenhang zu bringen.

Bei einer Anzahl von Hölzern nimmt nach Kraus der Gerbstoffgehalt von außen nach innen regelmäßig und langsam zu, bei Hölzern mit gefärbtem Kerne nimmt der, im äußeren Teile geringe Gerbstoffgehalt im Kerne plötzlich zu, fällt aber nach innen zu wieder. Diese Schwankungen weisen vielleicht auf eine autochthone Bildung des Gerbstoffs aus dem in den Markstrahlen und im Holzparenchym befindlichen Materiale hin. Hartig[1]) ist durch eine Reihe von Untersuchungen zu der Ansicht gelangt, daß die Verkernung des Eichenholzes im wesentlichen auf einer Oxydation des Gerbstoffs beruht. Damit stimmt die Thatsache überein, daß in stark verkernten Hölzern die Gerbstoffe allmählich in einen Zustand übergehen, der den Rückständen einer trockenen Destillation des Holzes in hohem Grade ähnlich ist. Nur so läßt sich, die Richtigkeit der Analyse vorausgesetzt, das Vorkommen von freiem Kohlenstoff im Kernholze von Diospyros ebenum erklären.[2]) Eingehend wird ferner von Kraus die Beteiligung des Gerbstoffs bei der Keimung der Samen erörtert. Beim Keimen der Eichel wird nicht nur kein Gerbstoff gebraucht, er nimmt sogar zu, dient also dem Wachstum nicht. Die Zunahme des Gerbstoffs in keimenden Samen beruht auf einer autochthonen Bildung desselben, welche außerdem im Holze, beim Dunkeltreiben der Rhizome und Zweige anzunehmen ist. An dieser Stelle verhehlt sich Kraus nicht, daß die Zunahme des Gerbstoffs, z. B. in Rhizomen, auch so erklärt werden könne, daß durch Neubildung die Auswanderungsmenge gedeckt oder gar überboten wird. Mit letzterer Möglichkeit glauben wir mehr als mit einer nutzlosen Ablagerung in den „wertvollsten Leitungsbahnen und Speicherorganen“ rechnen zu müssen, weil das Material für die Gerbstoffbildung an vielen Stellen in der Pflanze vorhanden ist und die Gerbsäuren aus den nächsten Umwandlungsprodukten der Kohlenhydrate, den Phenolen, ihren Ursprung nehmen. Anders läßt sich die Beobachtung von Kraus nicht erklären, daß das Blatt von Quercus pyramidalis während des Sommers kaum eine Verminderung seines Gerbstoffgehaltes erfährt, trotzdem fortwährend eine Ableitung stattfindet. Das Schlußergebnis seiner Untersuchungen: „der Gerbstoff tritt in keinem Falle wieder in den Stoffwechsel zurück“, hat schon im chemischen Teile unserer Auseinandersetzung eingehende Würdigung gefunden. Für Gerbsäuren, deren Umwandlung in die entsprechenden tannogenen Säuren nicht ausführbar ist, bleibt eine weitere Beteiligung als plastisches Material am Stoffwechsel der Pflanze ausgeschlossen, durch Wasseraustritt oder Oxydation bilden sich aus ihnen die Rinden- und Kernfarbstoffe. Diejenigen Gerbsäuren aber, welche durch Aufnahme der Elemente des Wassers Gallussäure wiederherzustellen vermögen, finden eine abermalige Verwendung im Stoffwechsel der Pflanze. Was die Bildung der Gerbsäuren in der Pflanze betrifft, so nimmt nach Kraus der Gerbstoff seinen Ursprung entweder aus Kohlenhydraten oder fällt bei der Metamorphose der Eiweißstoffe ab. Die Bildung der Gerbstoffe aus Kohlenhydraten ist erst nach dem Erscheinen der Arbeit von Kraus experimentell bewiesen worden. Die Bildung der Gerbstoffe im Anschluß an die Synthese der Eiweißstoffe denkt er sich folgendermaßen: „Auf dem Wege zur Eiweißbildung werden Molekülgruppen aromatischer Verbindungen gebildet, die einerseits in den Bau des Eiweißmoleküls eintreten, andrerseits aber, überschüssig

[1]) R. Hartig, Untersuchungen aus dem forstbotanischen Institut zu München, II., 1882, p. 51./52.
[2]) Bot. Centralbl., 18, p. 293.

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

und überflüssig, zu Gerbstoff geformt werden. Die Gerbstoffpflanzen unterscheiden sich also von anderen Pflanzen darin, daß bei ihnen während der Synthese des Eiweißmoleküls ein aromatischer Körper in Form von Gerbstoff als Nebenprodukt erhalten wird.“ Ein Zusammenhang zwischen der Eiweißsynthese und der Gerbstoffbildung kann nicht geleugnet werden, weil letztere Körper den Kohlenhydraten ihren Ursprung verdanken, die mit stickstoffhaltigen Verbindungen sich zu Eiweiß vereinigen. Diese in Form von Amidosäuren und Säureamiden zur Eiweißsynthese Verwendung findenden Stoffe gehören aber fast ausschließlich der Fettreihe an, wie das Betaïn als Abkömmling der Amidoessigsäure, das Leucin als Amidocapronsäure und das Asparagin als Amidobernsteinsäureamid. Nur das Tyrosin, dessen Verbreitung im Pflanzenreiche eine sehr beschränkte ist, gehört als Parahydroxyphenylamidoessigsäure $C^6 H^4 . \overset{4}{O}H \overset{1}{C}H^2 . CH\ COOH . NH^2$. der Benzolreihe an.

An die Abhandlung von Kraus schließt sich die fast zu gleicher Zeit erschienene von Büsgen[1]) insofern unmittelbar an, als sie in den wichtigsten Punkten eine Bestätigung und Ergänzung der von Kraus durch quantitative Analysen erhaltenen Resultate auf rein anatomischem Wege bietet. Auch Büsgen hat ein Verschwinden des einmal in der Pflanze erzeugten Gerbstoffs nur in wenigen Fällen beobachtet sowohl bei Zellen, welche einem baldigen Absterben entgegen gehen, zu denen die jungen Korkzellen, die Zellen des Markes, ein Teil des Rindenparenchyms, die Gefäßinitialen und viele sklerotisierende Zellen gehören, als auch bei Zellen mit längerer Lebensdauer, den Zellen der Wurzelspitze, manchen Rindenparenchyms und Collenchyms. Die Gerbstoffschläuche und ähnliche Gebilde im Blatte hält er nicht für Speicherorgane, sondern vergleicht sie mit den Raphidenbehältern der Ficusarten. Ebensowenig wie Kraus hat Büsgen die Möglichkeit in Erwägung gezogen, daß der in den Geweben der Pflanze enthaltene Gerbstoff an Quantität nur deswegen nahezu gleichbleibt, weil er in dem Maße, als er verbraucht wird, sogleich durch Zuleitung oder Neubildung Ersatz findet. Außerdem hat er keinen Unterschied gemacht zwischen den eigentlichen Gerbsäuren und ihren früheren Stadien, deren Bedeutung für den Stoffwechsel der Pflanze wegen der größeren, oben ausführlich geschilderten Reaktionsfähigkeit unmöglich mit der der Gerbsäuren übereinstimmen kann. Von großem Interesse sind die Versuche Büsgens, die Gerbstoffbildung in der Pflanze durch Fixierung desselben mit Methylenblau zu verhindern, um die physiologische Bedeutung desselben zu ergründen. Ob Methylenblau für diesen Zweck besonders geeignet ist, erscheint aus dem früher hervorgehobenen Grunde fraglich. Was die physiologische Bedeutung der Gerbsäuren selbst betrifft, so gelangt er zu denselben Resultaten wie Kraus und Stahl.

Von anderen Untersuchungen seien hier noch die von Kutscher[2]) angeführt, welcher den einzig richtigen Weg eingeschlagen hat, um die Bedeutung des Gerbstoffs im Stoffwechsel der Pflanze festzustellen. Er verfolgte die Verteilung des Gerbstoffs bei einigen einjährigen Pflanzen wie Vicia faba, Helianthus tuberosus, Ricinus communis, Phaseolus während der Keimung, während der Zeit des stärksten Wachstums, der Blüten- und Fruchtbildung bis zum Ende der Vegetationsperiode. Aus der auffälligen Anhäufung der Gerbsäuren in den Vegetationspunkten, im Cambium, in ganz jungen Früchten und bei der Anlage von Neben-

[1]) M. Büsgen, Beobachtungen über das Verhalten des Gerbstoffs in den Pflanzen, Jena 1889. Sonderabdruck.
[2]) Flora 1883.

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

wurzeln zieht er den Schluß, daß die Gerbsäuren bei der Entstehung und dem Wachstum primärer Gewebe und der ersten Differenzierung derselben eine Rolle spielen, und sucht nachzuweisen, daß die Gerbsäuren wegen ihrer leichten Oxydierbarkeit als Respirationsmittel anzusehen seien.

Eine umfassende Theorie über die Entstehung und physiologische Bedeutung der Gerbsäuren in der Pflanze hat Möller[1]) aufgestellt. Möller suchte die leicht zu beobachtende Anhäufung der Gerbsäuren in den Leitungsbahnen und Speicherorganen der Kohlenhydrate durch eine sinnreiche Hypothese zu erklären, die wenigstens in ihrem ersten Teile in hohem Grade der Beachtung wert ist. Er nahm an, daß die Gerbsäuren, mit Kohlenhydraten verbunden, als leichtdiffundierbare und leichtzersetzliche Gerbstoffglycoside wandern. An den Stellen, wo Neubildung von Zellen oder Auflagerung von Cellulose auf schon vorhandene Zellwände stattfindet, spalten sich die Gerbstoffglycoside in Zucker, der im Entstehungszustande eine Umwandlung in Cellulose erfährt, und Gerbsäure, die sich teils vorübergehend teils definitiv abscheidet. Die Gerbsäure selbst bildet sich als Oxydationsprodukt (?) bei der Umwandlung der Stärke. Dementsprechend werden die Gerbsäuren „bei lebhafter Atmung in großen Mengen gebildet, wo größere Stärkemengen zu translocieren sind, in den Assimilationsorganen, in keimenden Samen, in Speicherorganen und Ruhestätten beim Wiedererwachen der Vegetation."

An Stellen, wo der Stoffwechsel nach Spaltung der Gerbstoffglycoside und Verwendung der Kohlenhydrate zum Aufbau der Gewebe dauernd unterbrochen ist, tritt die Gerbsäure als Excret auf. Verfolgt man den Gedankengang Möllers weiter, so drängt sich zunächst die Frage auf, ob die einmal abgelagerten Gerbsäuren wieder nutzbar gemacht werden können, sei es zu erneuter Leitung der Kohlenhydrate, sei es als Baustoffe. Möller nimmt Reduktionsvorgänge in Anspruch, um eine Rückbildung der Gerbsäuren in Kohlenhydrate zu erklären und denkt sich die Leitung der Kohlenhydrate als eine „beständige Bildung und Wiederzersetzung der Gerbstoffglycoside". Eine Reduktion der Gerbsäuren zu Kohlenhydraten, auf welche außer Möller noch andere Beobachter immer wieder zurückkommen, muß als ausgeschlossen gelten, weil ein Übergang aus der Benzol- in die Fettreihe sich bei weitem schwerer vollzieht als umgekehrt. Der den Benzolverbindungen zu Grunde liegende, aus sechs, durch abwechselnd einfache und doppelte Bindung verknüpften, Kohlenstoffatomen bestehende Ring ist so fest geschlossen, daß wohl ein Aneinanderlagern mehrerer Benzolkerne sowie Substitutionen von Wasserstoffatomen desselben durch Kohlenwasserstoff- oder Säurereste, aber nicht eine Spaltung des Kernes selbst im Pflanzenkörper möglich ist.

Es wäre die Aufgabe Möllers gewesen, die Konsequenzen seiner Hypothese einer eingehenden Prüfung zu unterziehen. Die am Schlusse seiner Abhandlung[2]) kurz angedeuteten Beobachtungen über das Auftreten des Gerbstoffes während der lebhaftesten Vegetations-

---

[1]) Möller, Über das Vorkommen der Gerbsäuren und ihre Bedeutung für den Stoffwechsel in der Pflanze. Sonderabdruck aus den Sitzungsberichten des naturwiss. Vereins für Neu-Vorpommern, 1887, 6. Juli.

Weitere Mitteilungen über die Bedeutung der Gerbsäuren für den Stoffwechsel der Pflanzen ibidem, 2. Nov. 1887.

Anatomische Untersuchungen über das Vorkommen der Gerbsäuren, Ber. d. d. bot. Ges., Sonderabdruck Jahrgang 1888. Generalversammlungsheft.

[2]) l. c. Ber. d. d. bot. Ges., 1888, p. 82.

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

thätigkeit, über die Ablagerung in Speicherorganen, über den Transport desselben zu den austreibenden Knospen und seine Verwendungen an diesen Stellen können nicht als Beweis für die allgemeine Giltigkeit einer so „durchgreifenden", einen wichtigen Teil des Stoffwechsels der Pflanze betreffenden Hypothese gelten. Systematische Beobachtungen über das Schicksal der Gerbsäuren in der Pflanze, die sich von der Keimung der Samen an über ein oder mehrere Vegetationsperioden erstrecken, liegen leider nicht vor. Kutscher hat, wie oben angeführt, nur mit einjährigen Pflanzen Versuche angestellt. Nach meiner Meinung müßte vor allen Dingen der Versuch gemacht werden, in irgend einer Weise die Bildung des Gerbstoffs in der Pflanze von der Keimung an zu verhindern oder ihn gleich bei der Bildung so zu fixiereren, daß seine Beteiligung am Stoffwechsel ausgeschlossen ist. Hierzu ist, wie schon oben hervorgehoben, die Speicherung von Methylenblau, das Büsgen bei seinen Versuchen benutzte, nicht geeignet, da dieselbe wahrscheinlich ein physiologischer Vorgang ist. Versuche, die ich mit sehr dünnen Lösungen von Kaliumbichromat an abgeschnittenen Zweigen und jungen unversehrten Pflanzen von Eucalyptus globulus anstellte, haben bewiesen, daß unter geeigneten Vorsichtsmaßregeln es möglich sein wird, ohne allzusehr das Leben der Pflanzen zu gefährden, die Gerbsäuren resp. die Phenole und Phenolsäuren durch dieses Erkennungsmittel gleich bei ihrer Bildung in den unlöslichen Zustand überzuführen. In dieser Weise künstlich von Phenolen und Phenolsäuren freigehaltene Pflanzen werden bald einen Entwicklungsgang einschlagen, dessen systematische Prüfung zur Entscheidung der Frage führen wird, ob die Gerbsäuren notwendige Glieder des Stoffwechsels oder unnütze Excrete sind.

Die Möllersche Hypothese hat von verschiedenen Seiten eine scharfe Kritik erfahren. Strasburger[1]) machte auf den Umstand aufmerksam, daß der Gerbstoff sehr ungleich in den stärkeführenden Bastparenchymzellen verteilt ist, vor allem aber, daß er in den so stärkereichen Markstrahlbahnen vielfach ganz fehlt, was gegen eine Leitung der Kohlenhydrate als Gerbstoffglycoside spricht. Büsgen[2]) beobachtete an Keimlingen von Galeopsis und Fumaria einen Unterschied im Gerbstoffgehalt des ober- und unterirdischen Teiles des hypokotylen Gliedes. „In den Keimlingen findet sicher ein Wandern der Assimilate aus den Keimblättern in die Wurzeln statt. Wenn aber die Kohlenhydrate als Gerbstoffglycoside wanderten, so wäre nicht einzusehen, warum an den bezeichneten Stellen die in der Wanderung begriffene Substanz plötzlich eine andere sein soll". Wie mir scheint, lassen sich diese Einwände durch die Annahme abschwächen, daß an den Stellen, wo Gerbsäuren in den Leitungsbahnen fehlen, ein Verbrauch derselben stattgefunden hat, der durch Zuleitung oder Neubildung noch nicht wieder ersetzt worden ist.

Eine Stütze findet der auf die Leitung der Kohlenhydrate bezügliche Teil der Möllerschen Hypothese, vorausgesetzt, daß unter Gerbstoff nicht die wenig reaktionsfähigen Anhydride der Phenolsäuren, sondern die Anfangsglieder der zu ihrer Bildung führenden Entwickelungsreihe verstanden werden, in dem Umstande, daß vom chemischen Standpunkte eine Beziehung der Phenole und ihrer nächsten Abkömmlinge zu den Glycosiden nicht geleugnet werden kann. Hieran anknüpfend können wir annehmen, daß die zwei- und dreiatomigen Phenole, Phenolalkohole und Aldehyde, die Vorstufen der Phenolsäuren und Gerbsäuren, nicht diese selbst, von den Orten ihrer Entstehung aus in chemischer Verbindung

[1]) Strasburger, Bau und Verrichtung der Leitungsbahnen. Jena 1891, p. 96.
[2]) l. c., p. 20.

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

mit Kohlenhydraten als „Gerbstoffglycoside“ wandern. Die weiteren Annahmen Möllers, sofern sie die Wiederbenutzung einmal abgeschiedener Gerbsäuren zu erneuter Leitung der Kohlenhydrate, die Reduktion der Gerbsäuren und ihre Ablagerung in den wertvollen Leitungsbahnen der Kohlenhydrate betreffen, lassen sich entweder nicht beweisen oder sind einer anderen Deutung fähig, die im Folgenden versucht werden soll. Die Gerbstoffglycoside liefern, wie aus ihrer Zusammensetzung unmittelbar hervorgeht, nicht nur das Material für die Cellulose der Zellwände, sondern auch für die incrustierenden, die Umwandlung der Cellulose in Holz bewirkenden Substanzen. Die Spaltung der Gerbstoffglycoside geht im Cambium und in den Vegetationspunkten vor sich. Die Kohlenhydrate finden, in Cellulose umgewandelt, Verwendung bei der Neubildung von Zellen, den Phenolen und Phenolabkömmlingen, besonders den aromatischen Aldehyden, fällt die wichtige Aufgabe zu, die mehr oder minder ausgiebige Verholzung und Festigung der Zellwände herbeizuführen. Nur wenige Zellgewebe des Pflanzenkörpers bleiben von der Verholzung ganz frei. Das Material für die Umwandlung der Cellulose in Holz muß überall zur Stelle sein, wo eine Neubildung von Zellen mit allmählig verholzenden Wänden eintreten soll. So erklärt sich, daß die Menge der Phenole in bestimmten Geweben der Pflanze sich annähernd gleichbleibt, nicht weil diese Stoffe als weiterhin unnütze Excrete abgelagert werden, sondern weil sie wegen ihrer Unentbehrlichkeit in dem Maße, wie sie gebraucht werden, auch sogleich, unter Umständen sogar an Ort und Stelle wieder ersetzt werden, denn eine Wasserspaltung, die zur Bildung der Phenole führt, kann aus vorhandenen Kohlenhydraten überall im Pflanzenkörper vor sich gehen. Zu dieser Überzeugung würden die Pflanzenphysiologen sicher gelangt sein, wenn sie zwischen Gerbsäuren, ihren Vorstufen und schließlichen Umwandlungsprodukten eine scharfe Grenze gezogen hätten. Die wichtige Rolle, die wir den Vorstufen der Gerbsäuren bei der Umwandlung der Cellulose in Holz zugewiesen haben, gilt als eine schon seit langer Zeit erwiesene Thatsache. Aldehyde sind in so weiter Verbreitung in der Holzsubstanz festgestellt worden, daß Nickel die Phloroglucin-Salzsäurereaktion nicht auf bestimmte Aldehyde, wie das Vanillin, zu beziehen geneigt ist, sondern sie als gemeinsame Reaktion für alle in die Zusammensetzung des Holzes eingehenden Aldehyde annimmt. Die Celluloseablagerung ist an das Vorhandensein von Glycose geknüpft, die Verholzung der Zellwände kann nur eintreten, wenn Phenolabkömmlinge zur Stelle sind. Die Verholzung geht langsamer vor sich als die Neubildung von Zellen. Daher ist es nicht wunderbar, wenn wir die zur Verholzung dienenden chemischen Verbindung für eine spätere Verwendung in den Markstrahlen u. s. w. abgelagert finden. Bei dem ausgiebigen Verbrauch incrustierender Substanzen, dem eine fortwährende Neubildung zur Seite stehen muß, kann es ferner nicht auffallen, daß ein Teil der im jungen Holze und in jungen Rindenschichten vorhandenen Aldehyde, wie z. B. das Vanillin, sich zu Methylprotocatechusäure oxydiert, welche Veranlassung zur Gerbsäurebildung geben kann. In anderen Fällen enthalten die erwähnten Gerbstoffglycoside neben Glycose und Phloroglucin schon fertig gebildete Protocatechusäure. Nach Spaltung dieser Glycoside bleibt der Überschuß der Protocatechusäure mit Phloroglucin verbunden in der Form zurück, die wir früher als Catechin kennen gelernt haben. In derselben Weise mag die Gallussäure entstehen, welche als Muttersubstanz der ursprünglich mit dem Namen Gerbsäuren bezeichneten Verbindungen gelten muß. Aus ihr können, wie wir im chemischen Teil auseinandergesetzt haben, Anhydride von der Tanninform, ferner Ketonsäuren,

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

wie die Eichenrindengerbsäuren hervorgehen. Auch die Dioxyzimmtsäure, deren Vorstufen in einigen Glycosiden enthalten sind, trägt, wie die Kaffeegerbsäure beweist, zur Bildung von Gerbsäuren bei. Im Überfluß freigewordene Phenolverbindungen gelangen, vielleicht schon in Form von Gerbsäuren, in die älteren Holzringe, oder es bilden sich daselbst, wenn ein Zuströmen unterbleibt, aus den in den Markstrahlen abgelagerten Kohlenhydraten von neuem Phenolsäuren, welche sich in Kernfarbstoffe und Xylochrom umwandeln; zweifelhaft bleibt, ob durch einfache Oxydation oder, wie schon oben angedeutet, durch eine Art trockener Destillation, die sich in einer Wasser- und Kohlensäureabspaltung kundgiebt und zur Bildung kohlenstoffreicher Verbindungen führt. Sicher stellen in manchen Pflanzen diese Verkernungssubstanzen auf gewissen Stufen der Entwicklung ebenso wie die in der Rinde sich zu Phlobaphenen (Rindenfarbstoffen) umwandelnden Spaltungsprodukte der Glycoside Gerbsäuren dar. In der Rinde führt, wie an vielen Beispielen auseinandergesetzt worden ist, allein eine Wasserabspaltung, nicht eine Oxydation, die Phenole und Phenolsäuren erst in Gerbsäuren, dann in Phlobaphene über. Eine Rückkehr der einmal gebildeten Gerbsäuren und ihrer Umwandlungsprodukte, der Verkernungssubstanzen, Rinden- und Kernfarbstoffe in den Stoffwechsel ist nur dann möglich, wenn durch Wasseraufnahme eine Rückbildung der entsprechenden Phenolsäuren stattfinden kann. So geht das Tannin, wie wir gesehen haben, durch Wasseraufnahme in Gallussäure über, die hinreichend reaktionsfähig ist, um sich von neuem an der Bildung incrustierender Substanzen beteiligen zu können. Hier kommt ferner die Eigenschaft der Gallussäure in Betracht, verhältnismäßig leicht in Pyrogallol und Kohlensäure zu zerfallen. Eine Reihe anderer Gerbsäuren, die Ketonsäuren und die Ellagsäure, sind dieser Umwandlung nicht fähig und scheiden, in Phlobaphene umgewandelt, definitiv aus dem Stoffwechsel aus. Eine Bedeutung kommt den Phlobaphenen, abgesehen von der Festigung des Zellgewebes der Rinde durch Einlagerung in die Micellen der Zellwände, nur noch insofern zu, als beim Übergang in kohlenstoffreiche Verbindungen das ausgeschiedene Wasser besonders in trockenen Klimaten den Pflanzen in Zeiten der Dürre zu gute kommt.

Die chemischen Thatsachen, welche auf einen genetischen Zusammenhang zwischen den Phenolen und ihren Abkömmlingen einerseits und den typischen Gerbsäuren andererseits hinweisen, sind in einem früheren Abschnitte eingehend gewürdigt worden. Auch vom pflanzenphysiologischen Standpunkte aus ließ sich zeigen, daß sie nicht von einander getrennt werden können. Es geht daraus hervor, daß die Vorstufen der Gerbsäuren eine wichtige Rolle im Haushalte der Pflanzen spielen, unentbehrliche Baustoffe für die Verholzung als sogenannte incrustierende Substanzen sind, während die eigentlichen Gerbsäuren mittlere Glieder in der Entwickelungsreihe der Phenole und Phenolsäuren darstellen, die nur noch eine sekundäre Bedeutung haben. Woher sollten die incrustierenden Substanzen sonst ihren Ursprung nehmen, zumal in solcher Menge? Es ergaben sich keinerlei Anhaltspunkte für die Entstehung der Gerbsäuren aus Eiweißstoffen, nur die Kohlenhydrate, die überall, wo sie sich im Pflanzenkörper finden, durch Wasserabspaltung einer Umwandlung in Phenole und Phenolsäuren fähig sind, können das Material für die der Verholzung dienenden Substanzen liefern.

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

IV. Beziehungen der Gerbsäuren zu Harzen und ätherischen Ölen.

Die Frage, ob die Gerbsäuren oder die aus den Gerbstoffen durch Wasserabspaltung hervorgehenden Phlobaphene oder Rindenfarbstoffe im Pflanzenkörper noch weiteren Umwandlungen unterliegen können, ist neuerdings wieder häufiger erörtert worden. Die Untersuchungen, welche bisher vorliegen, machen es in hohem Grade wahrscheinlich, daß die meisten Harze den Gerbstoffen ihren Ursprung verdanken. Wiesner[1]) leitete die Harze unmittelbar von der Stärke ab, andere Beobachter, unter denen namentlich Karsten und Wigand zu nennen sind, nahmen eine Zersetzung der Cellulose als Ursache der Harzbildung an. Durch Schobers[2]) Untersuchungen des Harzes von Xanthorrhoea australis R. Br., dem es gelang, auf mikroskopischem Wege die Entstehung des Harzes, welches sich auf der Oberfläche der Stämme ansammelt, zu verfolgen, ist festgestellt worden, daß die Cellulosewände bei der Harzbildung unverändert bleiben und daß nur die incrustierenden Substanzen das Material für die Harzbildung liefern können, welche, wie wir nachgewiesen haben, Vorstufen der Gerbsäuren sind. Die Reihenfolge in der Umwandlung kann kaum einem Zweifel unterliegen. Aus den Kohlenhydraten entstehen die Gerbsäuren und aus diesen die Harze, keineswegs aber bilden, wie kürzlich Heckel und Schlagdenhauffen[3]) aus Beobachtungen an den Harzen von Gardeniaarten und Spermolepis gummifera Brogniart et Gris schließen wollten, die Harze einen Übergang zwischen der Stärke nnd den Gerbstoffen. Wenigstens läßt die Thatsache, daß das von den Drüsenhaaren der Blütenknospen genannter Pflanzen abgesonderte Harz in seiner Zusammensetzung nahezu mit gewissen Gerbsäuren übereinstimmt, sowohl die Deutung zu, daß sie gemeinsamen Ursprung mit den Gerbsäuren haben, als auch, daß sie, vielleicht nur wenig veränderte, Umwandlungsprodukte derselben sind. Vorzugsweise geben Protocatechugerbsäuren Harze. In der Kalischmelze einer großen Anzahl von Harzen findet man neben Brenzcatechin, Resorcin und Phloroglucin am häufigsten Protocatechusäure. Protocatechusäure allein liefert das Guajakharz; Brenzcatechin und Protocatechusäure die Myrrhe, der eingetrocknete Saft von Balsamodendron Myrrha Nees; Resorcin und Protocatechusäure nebst flüchtigen Fettsäuren die Asa foetida von Scorodosma foetidum Bunge. Hier ist der Zusammenhang zwischen dem Harz und der harzerzeugenden Gerbsäure besonders deutlich, da in beiden die Isoferulasäure, ein Abkömmling der Dioxyzimmtsäure, nachgewiesen ist, welche einigen Gerbsäuren zu Grunde liegt. Beim Schmelzen des Benzoeharzes von Styrax Benzoïn Dryand mit Kaliumhydroxyd erhält man Benzoesäure, Paroxybenzoesäure, Protocatechusäure und flüchtige Fettsäuren. Die Zusammensetzung des Quebrachoharzes, dessen Schmelzprodukte Phloroglucin und Protocatechusäure sind, stimmt fast vollständig mit der der Quebrachogerbsäure überein, so daß die Entstehung desselben aus den begleitenden Gerbsäuren nicht zweifelhaft sein kann. Auch die Gummiharze müssen als Umwandlungsprodukte der Gerbsäuren angesehen werden, denn sie liefern dieselben Zersetzungsprodukte, die auch aus Gerbsäuren, Phlobaphenen und Verbindungen von der Natur des Quercitrins, Morins und Maclurins gewonnen werden

---

[1]) Wiesner, Rohstoffe des Pflanzenreiches, Leipzig, 1873.

[2]) A. Schober, das Xanthorrhoeaharz. Ein Beitrag zur Entstehung der Harze. Separatabdruck aus den Verhandlungen des naturwiss. Vereins zu Karlsruhe, Bd. 11, 1892.

[3]) Heckel und Schlagdenhauffen, Sur les rapports génétiques des matières résineuses et tanniques d'origine végétale. C. r. des sc. de l'Acad. des sciences de Paris, T. CXIV, No. 22, p. 1291.

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

können. Das Kinogummiharz aus der Rinde verschiedener Eucalyptusarten läßt sich von den beigemengten Gerbsäuren kaum trennen, zeigt vielmehr selbst im gereinigten Zustande noch die Reaktionen der Kinogerbsäure, so daß genetische Beziehungen zwischen beiden angenommen werden müssen. Ebenso enthalten die gerbstoffreichen Schalen der Algarobillahülsen von Balsamodendron brevifolium Clos in dem außerordentlich dünnwandigen parenchymatischen Gewebe unter der sehr dünnen, durch Phlobaphene rotgefärbten Oberhaut eine trockene amorphe Masse, welche sowohl die Eigenschaften der Harze wie der Gerbsäuren zeigt. Da dieses Gewebe auch auf der Unterseite von einer verhältnismäßig dünnen Haut abgeschlossen wird, so lassen sich durch gelinden Druck nicht nur die schützenden Häute auf der Ober- und Unterseite leicht zerreißen, sondern es zerfällt auch das ganze Parenchym in gelbrote Harzkörnchen, während das zierliche, aber äußerst zähe Gefäßbündelnetz allein zurückbleibt und die gerbstofffreien Samen einhüllt. Wir haben es hier gleichsam mit einem Fachwerkbau zu thun, dessen Festigung nicht durch Verholzung der Zellwände, sondern durch Ausfüllung der Zellen selbst mit der incrustierenden, zum großen Teil in Harz umgewandelten Substanz bewirkt wird.

In engster Beziehung zu den Harzen stehen die ätherischen Öle, besonders die der aromatischen Reihe angehörenden, für welche eine Bildung aus Cellulose wegen der fast überall sicher nachgewiesenen schizogenen Entstehung der Ölbehälter ausgeschlossen ist. Die Botaniker haben immer daran festgehalten, daß die ätherischen Öle Zersetzungsprodukte der Harze seien und nicht umgekehrt die Harze aus den ätherischen Ölen entstehen, wie vom chemischen Standpunkte natürlicher zu sein scheint. Wenn die von uns aufgestellte Entwicklungsreihe der Phenolabkömmlinge wirklich ein Ausdruck ist für die aufeinanderfolgenden Umwandlungen dieser Körper im Stoffwechsel der Pflanze, so bleibt für die ätherischen Öle, soweit sie zu den Benzolverbindungen gerechnet werden müssen, nur am äußersten Ende der Reihe ein Platz übrig. Die ätherischen Öle sind meist Gemenge von Kohlenwasserstoffen mit sauerstoffarmen Körpern, teils Alkoholen, teils Äthern. So enthält das Eucalyptusöl außer zwei Terpenen, dem Paracymol $C^{14}H^{14} = C^6H^4.CH^3.C^3H^7$ und Thymen $C^{10}H^{16}$, ein Thymol von der Formel $C^{10}H^{14}O$, deren Zusammenhang, die Richtigkeit der Analyse vorausgesetzt, sich durch gemeinsamen Ursprung aus substituierten Phenolsäuren würde erklären lassen. Die sauerstoffhaltigen Bestandteile der ätherischen Öle ebensowohl wie die Kohlenwasserstoffe gehen aus den Gerbsäuren resp. Harzen durch fortgesetzte Wasser- und Kohlensäureabspaltung hervor. Ihre Bildung ist als eine Art langsamer trockener Destillation aufzufassen. Wie ließe sich sonst das Vorkommen von freiem Brenzcatechin im Kino erklären? Auch künstlich können Kohlenwasserstoffe in derselben Weise aus Säuren und Acetonen entstehen. So bildet sich aus der Zimmtsäure $C^6H^5.CH:CH\,COOH$ das Styrol $C^6H^5\,CH:CH^2$, welches im Rindensaft von Liquidambar orientale vorkommt,[1]) und Mesitylen $C^6H^3(CH^3)^3$ durch Kondensation von Aceton mit conc. Schwefelsäure $3\,CH^3.CO.CH^3 + H^2SO^4 = C^6H^3(CH^3)^3 + 3\,H^2O$.

---

[1]) Theergarten, Ber. d. d. chem. Ges., VII., 727.

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

Fassen wir zum Schlusse kurz das Ergebnis unserer Betrachtung zusammen, so wurden wir von der Feststellung der chemischen Natur der Gerbsäuren ausgehend auf die zwei- und dreiatomigen Phenole geleitet, die als Tannogene in Anspruch genommen werden müssen. Sie enstehen aus den Kohlenhydraten durch Prozesse, die neben der Assimilation einhergehen. Sie wandern in Form von Phenolen, Phenolalkoholen und Aldehyden in chemischer Verbindung mit Zucker als Glycoside und liefern nach der Spaltung dieser Glycoside im Cambium und in den Vegetationspunkten das Material für die Verholzung der Zellwände. Die eigentlichen Gerbsäuren, welche den überflüssigen aromatischen Spaltungsprodukten der „Gerbstoffglycoside" durch Oxydation und Wasserabspaltung ihren Ursprung verdanken, finden sich nur in verhältnißmäßig geringen Mengen hier und da im Pflanzenkörper abgelagert. Sie können nur dann in den Stoffwechsel zurückkehren, wenn sie durch Wasseraufnahme wieder in die Vorstufen überzugehen vermögen. Durch fortgesetzte Anhydridbildung und Oxydation resp. trockene Destillation können sie nach zwei Seiten hin Veranlassung zur Bildung neuer Körper geben, einerseits zu Phlobaphenen (Rindenfarbstoffen) werden, andrerseits im Holze die Verkernung bewirken. Harze und ätherische Öle sind als Endprodukte ihrer Umwandlung anzusehen.

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

Fassen wir z r Betrachtung zusammen, so wurden wir von der Feststell äuren ausgehend auf die zwei- und dreiatomigen Phenole spruch genommen werden müssen. Sie enstehen aus den neben der Assimilation einhergehen. Sie wandern in Form Aldehyden in chemischer Verbindung mit Zucker als Glyco dieser Glycoside im Cambium und in den Vegetationspu g der Zellwände. Die eigentlichen Gerbsäuren, welche de sprodukten der „Gerbstoffglycoside“ durch Oxydation un g verdanken, finden sich nur in verhältnißmäßig gerin enkörper abgelagert. Sie können nur dann in den Stof ch Wasseraufnahme wieder in die Vorstufen überzugehe hydridbildung und Oxydation resp. trockene Destillation anlassung zu Bildung neuer Körper geben, einerseits zu werden, andrerseits im Holze die Verkernung bewirken ls Endprodukte ihrer Umwandlung anzusehen.

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf