Digitized by the Harvard University, Download from the BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

SITZUNG VOM 8. JÄNNER 1852.

Zur Bewerbung um den, in der feierlichen Eröffnungs-Sitzung der kais. Akademie am 2. Februar 1848 ausgeschriebenen Preis für die beste Beantwortung der Frage: „Welchen Antheil hat der Pollen der phanerogamischen Gewächse an der Bildung des Embryo?" wofür der Termin am 31. December 1851 zu Ende ging, ist am 30. Dec. eine Abhandlung nebst Abbildungen und Präparaten eingelangt, mit dem Motto: „*Labore et constantia.*"

Eingesendete Abhandlungen.

Ueber die natürliche Familie der Rubiaceae.

Von dem w. M. **Prof. F. Rochleder.**

Als ich vor neun Jahren bei einer Untersuchung mehrerer Flechtenarten die Bemerkung machte, dass die darin enthaltenen Säuren etwas Gemeinschaftliches in ihrer Zusammensetzung besitzen, beschloss ich, weitere Versuche in dieser Richtung anzustellen, und eine grössere Anzahl von Pflanzen ein und derselben natürlichen Familie zu untersuchen.

Ich begann im November 1843 mit der Untersuchung der Kaffeebohnen und bin, mit kürzeren Unterbrechungen, bis zu diesem Augenblicke in der angedeuteten Richtung thätig gewesen.

In den Annalen der Chemie von F. Wöhler und J. Liebig, Bd. 66, S. 28, habe ich im Jahre 1848 eine Notiz veröffentlicht, welche den Plan und Umfang dieser Arbeit ersichtlich machen und den Stand unserer Kenntnisse, wie er von Beginn derselben war, darlegen sollte.

Digitized by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Ich verweise hier nur desshalb auf diese Notiz, weil sie am besten geeignet sein dürfte, zu zeigen, wie wenig Thatsachen damals bekannt und sichergestellt waren, die eine Beantwortung der Frage erlaubten:

„In welchem Zusammenhange stehen die Pflanzen, welche einer „natürlichen Familie angehören, unter einander in Hinsicht ihrer Zu„sammensetzung?" oder was dasselbe ist:

„Hängt die Aehnlichkeit der Pflanzen einer natürlichen Familie „in Rücksicht ihrer Form von einer Aehnlichkeit in der Zusammen„setzung ab?"

Vermuthungen über diesen Gegenstand sind zu wiederholten Malen geäussert worden. Ich führe als Beleg dafür hier nur die Worte von Berzelius[1]) an: „Wahrscheinlich sind in den Pflanzen „der gleichen natürlichen Pflanzengruppen gemeinschaftliche Be„standtheile enthalten, und in den Unterabtheilungen dieser wieder „andere, für jede Unterabtheilung gemeinschaftliche, und es ist „wahrscheinlich, dass diese Stoffe in dem Ganzen in einem bestimm„ten Verhältnisse zu dem natürlichen Pflanzensysteme stehen, welches „demnach die sicherste, wissenschaftliche Grundwahl für die Auf„stellung der specielleren, chemischen Producte des Pflanzenreiches „abgeben würde. Aber die Wissenschaft ist noch nicht zu dem „Grade von Entwickelung gekommen, dass sich auf das natürliche „System Etwas bauen liesse, denn die Anzahl von untersuchten „Pflanzen und entdeckten Stoffen ist so gering, dass der wissen„schaftliche Zusammenhang zwischen den zerstreuten Theilen noch „gänzlich fehlt."

Auch Liebig hat diese Ansicht getheilt; in Geiger's Handbuch sind die organischen Basen nach den natürlichen Familien, in denen sie vorkommen, eingetheilt, und gelegentlich erwähnt Liebig, dass die Pflanzensäuren, von denen man bereits eine grosse Anzahl kennt, wohl die charakteristischen Bestandtheile der verschiedenen Pflanzenfamilien sein mögen.

Die Aehnlichkeit in der Zusammensetzung der Meconsäure und Chelidonsäure, das Vorkommen der Valeriansäure in *Sambucus nigra* und *Viburnum opulus*, und andere derlei vereinzelte That-

---

[1]) Lehrbuch der Chemie von J. Berzelius, aus dem Schwedischen übersetzt von Wöhler. III. Bd., 2. Abth., S. 747. Dresden 1828.

Digitized by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

sachen konnten als ein Beweis für die Richtigkeit der ausgesprochenen Ansichten gelten, es blieben aber immer des Beweises bedürftige Ansichten, wenn sie auch geistreich, wie Alles, was von jenen Männern ausging, genannt werden mussten.

Ich glaube, mir ein kleines Verdienst dadurch erworben zu haben, dass ich durch die vorliegende Arbeit die Richtigkeit dieser Ansichten bewiesen und einen Stein zu jenem Gebäude getragen habe, dessen ganze Grösse bereits von jenen Männern geahnt wurde.

Ich weiss sehr wohl, dass diese Arbeit nicht frei von Mängeln ist, die zu vermeiden leider nicht in meiner Macht gelegen war.

Es wäre wünschenswerth gewesen, von den untersuchten Pflanzen dieselben Theile zur Untersuchung zu verwenden, wo möglich alle Theile dieser Pflanzen. Es war aber unmöglich, das Material hiezu beizuschaffen. So wurden von *Cephaëlis Ipecacuanha* und *Chiococca racemosa* die Wurzel von *Coffea arabica* die Samen, von andern Pflanzen die Rinde, von wieder andern das Kraut untersucht. Ich konnte mir trotz aller Bemühungen keine Blätter von Cinchona oder *Coffea* oder *Cephaëlis* verschaffen, u. s. w. Ich muss es also der Zukunft überlassen, diese Lücken auszufüllen, die mich vielleicht in Besitz dieser Materialien setzen wird.

In allen diesen Pflanzen kommen Gerbsäuren vor, Körper, die weder bei bestimmten Temperaturen unzersetzt flüchtig sind, noch krystallisirbar, die, mit Basen in Berührung, diese entweder reduciren oder sich auf Kosten des Sauerstoffes der Luft mit ausserordentlicher Schnelligkeit oxydiren. Es war nicht möglich, Silbersalze oder Barytsalze dieser Säuren darzustellen, Salze, aus denen sich die Zusammensetzung mit Leichtigkeit und Sicherheit ermitteln lässt. Es finden sich daher bloss Analysen von freien Säuren oder Bleisalze derselben. Diesem Mangel abzuhelfen stand nicht in meiner Macht. Wenn man sich nicht hätte mit den möglichen Verbindungen begnügen wollen, hätte man diese Stoffe überhaupt ununtersucht lassen müssen. Die Zersetzungsproducte der aufgefundenen Substanzen wurden überall untersucht, wo es möglich war, sich die dazu nöthige Menge reiner Substanz zu verschaffen.

Als ein ferneres Mittel zur Vermeidung von Irrthümern wurde das öftere Vorkommen derselben Substanz in mehreren Pflanzen oder verschiedenen Theilen derselben Pflanze benützt. Wenn eine Sub-

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

stanz aus verschiedenen Pflanzen oder Pflanzentheilen, oder aus derselben Pflanze, die in verschiedenen Jahren an verschiedenen Standorten gesammelt war, bei wechselnder Methode der Darstellung dieselben Resultate bei der Analyse gab, glaubte ich berechtigt zu sein, diese Uebereinstimmung nicht dem Zufall zuzuschreiben.

Bevor ich eine kurze Uebersicht der Resultate dieser Arbeit gebe, deren Details der kais. Akademie in einzelnen Abhandlungen von Zeit zu Zeit vorzulegen ich die Ehre hatte, muss ich meinen verbindlichsten Dank für die namhaften Summen sagen, womit diese Arbeiten unterstützt wurden, ohne denen eine Vollendung dieser Arbeit unmöglich gewesen wäre.

Auch kann ich nicht umhin zu erwähnen, dass nur durch den Fleiss und die Ausdauer der Herren Dr. Hlasiwetz und R. Schwarz, so wie des Dr. E. Willigk, verbunden mit seltener Geschicklichkeit und Gewissenhaftigkeit, die Vollendung dieser Arbeit innerhalb der Zeit, in welcher sie ausgeführt wurde, möglich war.

Bei dem Bewusstsein, dass nichts verabsäumt wurde, was dazu dienen konnte, der Wahrheit so nahe zu kommen als möglich, glaube ich, dass die gewonnenen Resultate einiges Vertrauen verdienen. Was die gemachten Folgerungen und Schlüsse anbelangt, so dürfte sie, als die Ergebnisse einer neunjährigen Thätigkeit, als das Resultat von mehr als tausend Elementar-Analysen, wohl nicht mit Recht der Vorwurf treffen, sie seien am Schreibtisch entstandene Ausgeburten einer müssigen Phantasie.

1. In dem Samen von *Coffea arabica* sind ausser etwas Zucker, Fett und Legumin, Kaffeegerbsäure, Viridinsäure, Citronsäure und Caffeïn enthalten.
2. In der Wurzel der *Cephaëlis Ipecacuanha* findet sich Ipecacuanhasäure, Pectinsäure, Gummi, Stärke, etwas Fett und Emetin.
3. In der Wurzel der *Chiococca racemosa* ist Kaffeegerbsäure, Caïncasäure und Emetin (?) nachgewiesen.
4. In der Rinde von *Portlandia grandiflora* [1]) *(China nova*

---

[1]) Herr Prof. Dr. Martius in Erlangen hatte die Güte mir zur Bestimmung der Rinde, welche zu der Untersuchung des Hrn. Dr. Hlasiwetz gedient hatte, Muster zuzusenden. Es ergab sich, dass es die *China nova Xauxa* war, die von *Portlandia grandiflora* abstammt.

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Xauxa) ist Chinovagerbsäure, Chinovaroth, Gummi, Chinasäure und Chinovasäure enthalten, nebst Gummi.

5. Die Rinde von *Cinchona scrobiculata* enthält Chinagerbsäure, Chinaroth, Chinasäure, Chinovasäure, Cinchonin, Cinchotin und Chinin.
6. In dem Kraute von *Asperula odorata* ist Aspertannsäure, Rubichlorsäure, Citronsäure, Coumarin und Catechin (?) enthalten.
7. In dem Kraute der *Rubia tinctorum* ist Rubitannsäure, Citronsäure und Rubichlorsäure enthalten.
8. In der Wurzel der *Rubia tinctorum* findet sich Rubichlorsäure, Citronsäure, Ruberythrinsäure, Pectinsäure, Alizarin, Purpurin und Zucker.
9. In dem Kraute von *Galium verum* findet man Galitannsäure, Rubichlorsäure und Citronsäure. Die beiden letzteren Substanzen sind nebst kleinen Mengen Gerbsäure auch in *Galium aparine* nachgewiesen.

Die Pectinsäure ist nur in zwei Pflanzen, der *Cephaëlis Ipecacuanha* (Wurzel) und *Rubia tinctorum* (Wurzel) aufgefunden worden; sie kann daher nicht als charakteristischer Bestandtheil der Pflanzen aus der Familie der *Rubiaceae* betrachtet werden. Dasselbe gilt von dem Coumarin, welches nur in der *Asperula odorata* (Kraut) nachgewiesen werden konnte.

Von den organischen Basen muss dasselbe gesagt werden; in vier Pflanzen sind Basen enthalten, in *Cephaëlis Ipecacuanha* (Wurzel), *Chiococca racemosa* (Wurzel), *Coffea arabica* (Samen) und *Cinchona scrobiculata* (Rinde); in den übrigen konnten keine organischen Basen entdeckt werden. Alle untersuchten Pflanzen der Familie der *Rubiaceae* enthalten eine Säure, welche in wässeriger Lösung

a) durch Eisenchlorid dunkelgrün gefärbt wird;
b) durch Kali an der Luft unter Sauerstoff-Aufnahme braun wird;
c) vierzehn Aequivalente Kohlenstoff und acht Aequivalente Wasserstoff enthält, und wechselnde Mengen von Sauerstoff, dessen Gehalt von 6 Aequivalenten bis 10 steigt;
d) alle diese Säuren, so weit sie in dieser Beziehung untersucht sind, werden durch Einwirkung von Säuren, Alkalien und Sauerstoff oder Wärme zersetzt, liefern unter Verlust von zwei Aequivalenten Kohlenstoff und eben so viel Aequivalenten Wasserstoff

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

ein Zersetzungsproduct, das auf zwölf Aequivalente Kohlenstoff sechs Aequivalente Wasserstoff enthält. Der Sauerstoff beträgt fünf oder sechs Aequivalente in diesen Producten.

Diese Säuren bilden eine fortlaufende Reihe; ich setze sie, ihrem Sauerstoffgehalte nach, von der sauerstoffärmsten bis zur sauerstoffreichsten unter einander. Einige davon besitzen bei verschiedenen Eigenschaften dieselbe Zusammensetzung.

Ipecacuanhasäure	$= C_{14}\ H_8\ O_6$	in der Wurzel von *Cephaëlis Ipecacuanha.*
Kaffeegerbsäure .	$= C_{14}\ H_8\ O_7$	in den Samen von *Coffea arabica* und der Wurzel von *Chiococca rac.*
Chinovagerbsäure	$= C_{14}\ H_8\ O_7$	in der Rinde von *Portlandia grandiflora.*
Aspertannsäure . .	$= C_{14}\ H_8\ O_8$	in d. Kraute d. *Asperula odorata.*
Rubitannsäure . .	$= C_{14}\ H_8\ O_9$	in d. Kraute der *Rubia tinctorum.*
Chinagerbsäure .	$= C_{14}\ H_8\ O_9$	in der Rinde von *Cinchona scrobiculata.*
Galitannsäure . .	$= C_{14}\ H_8\ O_{10}$ (?)	in d. Kraute d. *Galium verum.*

Die Kaffeegerbsäure zerfällt durch höhere Temperatur in Brenzcatechin, $C_{12}\ H_6\ O_4$, Kohle und Wasser. Durch den Sauerstoff der Luft bei Gegenwart von Kali entsteht $C_{12}\ H_6\ O_5$.

Die Chinovagerbsäure zerfällt durch Einwirkung von Säuren in Zucker und Chinovaroth $= C_{12}\ H_6\ O_5$.

Die Aspertannsäure liefert durch Behandlung mit Säuren einen Körper von der Zusammensetzung $C_{12}\ H_6\ O_6$.

Die Chinagerbsäure liefert durch Zersetzung an der Luft Chinaroth, $C_{12}\ H_7\ O_7 = C_{12}\ H_6\ O_6 + H\ O$.

Die Gerbsäuren des *Galium verum* und *aparine*, und der Blätter der *Rubia tinctorum* sind in so kleiner Menge in diesen Pflanzentheilen enthalten, dass es selbst bei Bearbeitung von grossen Mengen unmöglich war, sich hinreichendes Materiale zur Untersuchung von Zersetzungsproducten zu verschaffen. Die Ipecacuanhasäure ist ebenfalls bis jetzt nicht in dieser Richtung untersucht.

Aus dem hier Angeführten stellt sich heraus, dass alle untersuchten Pflanzen aus der Familie der *Rubiaceae* eine Gerbsäure von der allgemeinen Formel $C_{14}\ H_8\ O_n$ enthalten. Diese Formel lässt

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

sich mit Rücksicht auf die Zersetzungsweise dieser Körper schreiben $\left.\begin{matrix} C_{12} H_6 \\ C_2 H_2 \end{matrix}\right\} O_n$.

Alle untersuchten Rubiaceen, welche in die Abtheilung der *Stellatae* gehören, enthalten neben der charakteristischen Gerbsäure in allen ihren untersuchten Theilen Rubichlorsäure und Citronsäure. Die Rubichlorsäure schliesst sich, ihrer Zusammensetzung nach, an jene Gerbsäuren unmittelbar an; sie enthält Kohlenstoff und Wasserstoff in demselben Verhältnisse. Ihre Formel ist $C_{14} H_8 O_9$, sie zerfällt durch die Einwirkung von Säuren bei erhöhter Temperatur in Ameisensäure und Chlorrubin, so dass ihre Formel demgemäss $\left.\begin{matrix} C_{12} H_6 \\ C_2 H_2 \end{matrix}\right\} O_9$ geschrieben werden kann. In ihren Eigenschaften aber weicht sie von jenen Gerbsäuren gänzlich ab, sie wird durch Eisenchlorid nicht grün gefärbt, u. s. w.

Die Citronsäure muss für einen charakteristischen Bestandtheil der *Stellatae* gehalten werden, aus demselben Grunde, der die Rubichlorsäure zu einem charakteristischen Bestandtheil dieser Gruppe macht. Schreibt man das Hydrat der Citronsäure $= C_{12} H_6 + O_{12}$, so repräsentirt sie ein Glied der Formel $\left.\begin{matrix} C_{12} H_6 \\ C_2 H_2 \end{matrix}\right\} O_n$.

Sowie die *Stellatae* neben der charakteristischen Gerbsäure von der Formel $\left.\begin{matrix} C_{12} H_6 \\ C_2 H_2 \end{matrix}\right\} O_n$ die analog zusammengesetzte, in ihren Reactionen abweichende Rubichlorsäure und Citronsäure enthalten, so ist in den untersuchten Cinchonaceen die Gerbsäure begleitet von Chinasäure und Chinovasäure. Die Chinasäure $C_{14} H_8 O_8$ schliesst sich wie die Rubichlorsäure in Hinsicht ihrer Zusammensetzung an die Gerbsäuren aller Rubiaceen von der Formel $C_{14} H_8 O_n$ an, weicht aber ebenfalls in allen Reactionen von ihnen ab. Die Stelle der Citronsäure der Stellaten ist in dieser Gruppe durch eine Säure ausgefüllt, die wie die Citronsäure zwölf Atome Kohlenstoff enthält, ihre Formel ist $C_{12} H_9 O_3$.

In den echten Kaffeegewächsen, *Cephaëlis Ipecacuanha*, *Coffea arabica* und *Chiococca racemosa* ist neben der Gerbsäure $C_{14} H_8 O_n$ kein gemeinschaftlicher charakteristischer Stoff enthalten. In den Samen von *Coffea arabica* ist die Citronsäure den Stellaten, obwohl in unbedeutender Menge; in der *Chiococca racemosa* (Wurzel) ist die Chinovasäure der *Cinchonacea*, mit Kohlehydrat gepaart, als Caïncasäure enthalten, in der Wurzel der *Cephaëlis Ipecacuanha* fehlen beide Säuren. Der grosse Gehalt an Stärke und Gummi,

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

welche die Formel $C_{12} H_{10} O_{10}$ theilen, ist hier vielleicht als Vertreter der Citronsäure zu betrachten. Citronsäure (wasserfrei) mehr zwei Aequivalenten Wasser $= C_{12} H_7 O_{13}$ ist Stärke oder Gummi, in dem 3 Aequivalente Wasserstoff, durch 3 Aequivalente Sauerstoff ersetzt sind.

Stellen wir die Pflanzen dieser drei Gruppen mit ihren charakteristischen Bestandtheilen neben einander, so erhalten wir folgende tabellarische Uebersicht:

Rubiaceae.

I. Stellatae.

I. Charakteristischer Bestandtheil.	II. Charakteristischer Bestandtheil.	III. Charakteristischer Bestandtheil.
Gerbsäure von der Formel $\left.\begin{matrix} C_{12} H_6 \\ C_2 H_2 \end{matrix}\right\} O_n$. $n = 8$ od. 9 oder 10.	Rubichlorsäure $\left.\begin{matrix} C_{12} H_6 \\ C_2 H_2 \end{matrix}\right\} O_9$.	Citronsäure $C_{12} H_6 O_{12}$.

II. Cinchonaceae.

I. Charakteristischer Bestandtheil.	II. Charakteristischer Bestandtheil.	III. Charakteristischer Bestandtheil.
Gerbsäure von der Formel $\left.\begin{matrix} C_{12} H_6 \\ C_2 H_2 \end{matrix}\right\} O_n$. $n = 7$ od. 9.	Chinasäure $\left.\begin{matrix} C_{12} H_6 \\ C_2 H_2 \end{matrix}\right\} O_8$.	Chinovasäure $C_{12} H_9 O_3$.

III. Coffeaceae.

I. Charakteristischer Bestandtheil.	II. Charakteristischer Bestandtheil.	III. Charakteristischer Bestandtheil.
Gerbsäure von der Formel $\left.\begin{matrix} C_{12} H_6 \\ C_2 H_2 \end{matrix}\right\} O_n$. $n = 6$ od. 7.	fehlt.	Citronensäure $= C_{12} H_6 O_{12}$ oder Chinovasäure $= C_{12} H_9 O_3$ oder Gummi und Stärke $= C_{12} H_{10} O_{10}$.

Was die Menge der charakteristischen Gerbsäuren in den verschiedenen Gruppen anbelangt, so findet sich die grösste Menge derselben in den Caffeaceen und Cinchonaceen, obwohl zum grössten Theile schon verändert durch die Einflüsse, denen die Pflanzentheile ausgesetzt wurden, ehe sie zu uns gelangen. In den Stellaten ist die Menge derselben sehr gering, namentlich in *Galium aparine* und den Blättern der *Rubia tinctorum*.

Wenn wir diese Gerbsäuren in Betreff ihres Sauerstoffgehaltes betrachten, so zeigt sich, dass dieser am grössten ist in den

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Pflanzen, welche den kälteren Himmelsstrichen angehören, wie Stellaten oder auf bedeutenden Höhen wachsen, wie die Cinchonen, die 4000 bis 8000 Fuss über der Meeresfläche auf den Anden wachsen, während der Sauerstoffgehalt gering ist in den Gerbsäuren der Pflanzen, die den heissen Klimaten angehören, wie *Cephaëlis Ipecacuanha*, *Coffea arabica* und *Chiococca racemosa*. Während in den Stellaten die Gerbsäuren 8 bis 10 Aequivalente Sauerstoff enthalten, haben die echten Kaffeegewächse in ihren Gerbsäuren nur 6 bis 7 Aequivalente. Es geht also bei höherer Temperatur die Desoxydation weiter als in kälteren Klimaten.

Wenn wir diejenigen Pflanzen betrachten, die neben einer Gerbsäure noch eine Säure von der Formel $C_{14}\ H_8\ O_n$ enthalten, so zeigt sich, dass diese Säuren nur um ein Aequivalent Sauerstoff in ihrer Zusammensetzung verschieden sind, so dass durch Ausscheidung von einem Aequivalente Sauerstoff die eine Säure in die andere übergehen könnte. Ihre verschiedenen Eigenschaften und ihre verschiedenen Zersetzungsweisen zeigen hinreichend, dass hier nicht von verschiedenen Oxydationsstufen eines Radicals die Rede sein kann. Ich setze hier die Säuren, die in einer und derselben Pflanze enthalten sind, neben einander.

Die Gerbsäure in *Portlandia grandiflora* $C_{14}\ H_8\ O_7$ kann aus der Chinasäure $C_{14}\ H_8\ O_8$, die Chinasäure $C_{14}\ H_8\ O_8$ der *Cinchona scrobiculata* kann aus der Chinagerbsäure $C_{14}\ H_8\ O_9$, die Aspertannsäure $C_{14}\ H_8\ O_8$ der *Asperula odorata* kann aus der Rubichlorsäure $C_{14}\ H_8\ O_9$, die Rubichlorsäure in *Galium verum* $C_{14}\ H_8\ O_9$ kann aus der Galitannsäure $C_{14}\ H_8\ O_{10}$ durch Austreten von einem Aequivalente Sauerstoff gebildet werden.

Die Rubitannsäure der *Rubia tinctorum* kann geradezu in die isomere Rubichlorsäure übergehen.

Das Vorkommen von Säuren mit 12 Aequivalenten Kohlenstoff, wie Citronsäure und Chinovasäure neben den Säuren der Formel $C_{14}\ H_8\ O_n$, so wie andererseits die Leichtigkeit, womit die Säuren, die 14 Aequivalente Kohle enthalten, in Körper mit 12 Aequivalenten Kohlenstoff übergehen, scheint mir es wahrscheinlich zu machen, dass diese Säuren mit 12 Aequivalenten Kohlenstoff das Material sind, aus dem die Säuren mit 14 Aequivalenten Kohlenstoff gebildet werden, obgleich es bis jetzt nicht gelungen ist, eine Gerbsäure aus Citronen oder Chinovasäure darzustellen.

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Wenn das Hydrat der Citronensäure $C_{12} H_6 O_{12}$ ein Aequivalent Ameisensäure aufnehmen und Sauerstoff abgeben würde, wäre die Bildung der Gerbsäuren der Rubiaceen damit gegeben. Citronsäure $= C_{12} H_6 O_{12} + \underbrace{C_2 H_2 O_4}_{\text{Ameisensäure}} = C_{12} H_8 O_{16}$.

$C_{14} H_8 O_{16} - O_6 = C_{14} H_8 O_{10}$ (?) der Gerbsäure von *Galium verum*.

$C_{14} H_8 O_{16} - O_7 = C_{14} H_8 O_9$ der Rubichlorsäure der *Stellatae* oder Gerbsäure der Chinarinde und der *Rubia tinctorum*.

$C_{14} H_8 O_{16} - O_8 = C_{14} H_8 O_8$ der Chinasäure der Cinchonaceen oder der Gerbsäure von *Asperula*.

$C_{14} H_8 O_{16} - O_9 = C_{14} H_8 O_7$ der Kaffeegerbsäure oder der Gerbsäure der Chinanova-Rinde.

$C_{14} H_8 O_{16} - O_{10} = C_{14} H_8 O_6$ der Gerbsäure der Ipecacuanhawurzel.

In eben dieser Weise könnte die Chinovasäure $C_{12} H_9 O_3$ durch Aufnahme von Oxalsäure und Sauerstoff in diese Säuren übergehen. $C_{12} H_9 O_3 + C_2 O_3 = C_{14} H_9 O_6$. Wenn ein Aequivalent Wasser ausgeschieden wird, entsteht $C_{14} H_8 O_5$, welche Gruppe mit einem Aequivalente Sauerstoff verbunden die Ipecacuanhasäure, mit zwei Aequivalenten Sauerstoff die Kaffeegerbsäure u. s. w. bilden könnte.

Dass die Chinovasäure fähig ist, andere Verbindungen in sich aufzunehmen, zeigt die Untersuchung der Caïncasäure, die Chinovasäure ist, gepaart mit einem Kohlehydrate, welches die Zusammensetzung der Essigsäure hat.

$$\underbrace{C_{16} H_{13} O_7}_{\text{Caincasäure}} = \underbrace{C_{12} H_9 O_3}_{\text{Chinovasäure}} + C_4 H_4 O_4.$$

Die Rubichlorsäure und ihr Zerfallen in Chlorrubin und Ameisensäure ist ein Beleg dafür, dass ein Process, wie der oben angedeutete in den Pflanzen wirklich vor sich geht. Die Citronsäure $= C_{12} H_6 O_{12}$ verliert 7 Aequivalente Sauerstoff und geht in $C_{12} H_6 O_5$ über, welches, mit den Elementen der Ameisensäure verbunden, die Rubichlorsäure darstellt.

$$\underbrace{C_{14} H_8 O_9}_{\text{Rubichlorsäure}} = \underbrace{C_{12} H_6 O_5}_{\text{Citrons. weniger 7 Aeq. Sauerstoff}} + \underbrace{C_2 H_2 O_4}_{\text{Ameisensäure.}}$$

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Bei niederer Temperatur scheint die Desoxydation der Citronsäure sehr unvollkommen vor sich zu gehen. Das Kraut von *Richardsonia scabra*, welche Herr Prof. Kosteletzky im botanischen Garten in den letzten Sommern cultivirte, enthielt unbedeutende Mengen von Gerbsäure, die Wurzel keine Spur davon, dagegen waren Kraut und Wurzel überaus reich an citronensauren Salzen. In ihrem Vaterlande enthält die Wurzel der *Richardsonia scabra* Gerbsäure, wie die *Ipecacuanha amylacea* zeigt, die von dieser Pflanze abstammt.

Vor Beginn dieser Arbeit waren Salicin und Phlorrhizin die einzigen in der Natur vorkommenden bekannten Bestandtheile von Pflanzen, die in Berührung mit Fermenten oder durch Einwirkung von Säuren bei höherer Temperatur in Zucker und einen zweiten Körper sich spalten. Das Salicin zerfällt in Berührung mit Synaptase in Zucker und Saligenin, das Phlorrhizin beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure in Zucker und Phloretin.

Zu diesen beiden merkwürdigen Stoffen, mit deren Spaltungsweise wir durch die Untersuchungen von Piria und Stass bekannt gemacht wurden, sind drei ähnliche Körper hinzugekommen, die Caïncasäure, die Chinovagerbsäure und die Ruberythrinsäure. Mit verdünnten Säuren erwärmt, zerfällt die Caïncasäure in Chinovasäure und Zucker, die Chinovagerbsäure in Chinovaroth und Zucker, die Ruberythrinsäure in Zucker und Alizarin.

Schon vor geraumer Zeit ist die Frage aufgeworfen worden, aus welchen Stoffen und auf welche Weise die Kohlehydrate, Zucker, Stärke, Gummi etc. in den Pflanzen gebildet werden? Die Thatsache, dass Pflanzen die Fähigkeit besitzen, unter Mitwirkung des Sonnenlichtes Sauerstoff auszuscheiden, nachdem sie Kohlensäure und Wasser aufgenommen haben, hatte Liebig veranlasst, die Bildung der Kohlehydrate aus Säuren anzunehmen. Die Aufnahme der Kohlensäure und des Wassers, das Austreten von Sauerstoff findet nach und nach Statt, und aus kohlenstoff- und wasserstoffarmen aber sauerstoffreichen Verbindungen entstehen nach und nach immer kohlenreichere und sauerstoffärmere Bestandtheile.

Die fortschreitende Desoxydation der zuerst gebildeten, an Sauerstoff reichen Verbindungen, denen wir als kräftigen Säuren in den Pflanzen begegnen, ist demnach die Möglichkeit zur Entstehung von

Körpern gegeben, die Wasserstoff und Sauerstoff, im Verhältnisse wie im Wasser, enthalten.

So einfach und wahrscheinlich diese Vorstellung über die Entstehung der Kohlenhydrate auch ist, wurde sie doch von Einigen nicht als das richtige Bild dieses Vorganges betrachtet. Der Umstand, dass Pflanzen, ohne Mitwirkung des Sonnenlichtes, nicht nur nicht im Stande sind Kohlensäure und Wasser zu zersetzen und den Sauerstoff dieser Körper in Freiheit zu setzen, sondern sogar bei Ausschluss des Sonnenlichtes der Einwirkung des Sauerstoffes keinen Widerstand entgegen setzen, eine Oxydation ihrer Bestandtheile erfahren, wie die zur Nachtzeit ausgeschiedene Kohlensäure beweist, wurde gegen obige Ansicht geltend gemacht. Man suchte die Entstehung der Säuren mit dem zur Nachtzeit stattfindenden Oxydationsprocesse in Zusammenhang zu bringen. Die Säuren wären demnach Producte einer beginnenden Rückbildung, nicht aber Glieder einer aufsteigenden Reihe, die mit der Kohlensäure und dem Wasser beginnt und mit den Kohlenhydraten und andern sauerstoffärmeren oder sauerstoffreien Körpern, als fetten und ätherischen Oelen, endet.

In der Angabe von Schleiden, dass die Pflanzensäuren häufig in eigenen Höhlen, in Secretionsbehältern vorkommen, hat man eine weitere Stütze für die Ansicht gefunden, dass die organischen Säuren Oxydationsproducte allgemein vorkommender Pflanzenstoffe, Secrete im wahren Sinne des Wortes wären.

Ich glaube, dass die Resultate der vorliegenden Arbeit geeignet sind, der von Liebig ausgesprochenen Ansicht zur Stütze zu dienen, wenn sie auch nicht im Stande sind, sie zu beweisen.

Es hat sich bei diesen Untersuchungen herausgestellt, dass gerade die an verschiedene Basen gebundenen Säuren es sind, welche die Aehnlichkeit in der Form der Gewächse bedingen. Wären die organischen Säuren Secrete, so würden sie kaum von bedeutendem Einflusse auf die Form der Gewächse sein können.

Wir sehen ferner aus den Resultaten dieser Untersuchung, dass eine fortschreitende Desoxydation wirklich Statt findet, dass in derselben Pflanze Säuren vorkommen, die sich bei gleichem Gehalte an Kohlenstoff und Wasserstoff von einander durch einen grösseren und kleineren Gehalt an Sauerstoff unterscheiden. Obwohl diese Säuren keinesweges als verschiedene Oxyde eines Radicals angesehen werden können, ist es doch höchst unwahrscheinlich anzunehmen,

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

dass sie nicht durch Desoxydation eine aus der anderen entstehen sollten.

Wenn durch fortgesetzte Aufnahme von Kohlensäure und Wasser, deren Sauerstoff ganz oder theilweise unter Mitwirkung des Lichtes ausgeschieden wird, aus den einfachst zusammengesetzten kohlen- und wasserstoffarmen, sauerstoffreichen Säuren sich nach und nach immer kohlen- und wasserstoffreichere, sauerstoffärmere Verbindungen bilden, so ist es die natürliche Folge, dass complexe Atome entstehen, die durch Veranlassungen zerfallen, denen die minder complexen Atome, aus denen sie entstanden, widerstehen konnten.

Je complicirter die Zusammensetzung einer Materie ist, je höher ihr Atomgewicht, desto leichter zerfällt sie, indem die Elemente, die lose nach vielen Seiten angezogen werden, einer von aussen gegebenen Richtung folgend, sich in neue Gruppen von grösserer Beständigkeit ordnen.

Es entstehen also zuerst Säuren von einfacherer Zusammensetzung und grösserem Sauerstoffgehalt aus diesen complexeren Säuren, die sauerstoffärmer sind. Mit dieser Zunahme ihres Kohlen- und Wasserstoffgehaltes mit der Abnahme an Sauerstoff, mit der Vergrösserung ihres Atomgewichtes, verlieren diese Körper theilweise ihren Charakter als Säuren, sie schmecken nicht mehr sauer, sondern zusammenziehend wie die Gerbsäuren, bitter wie die Caïneasäure, oder sind geschmacklos, wie die Ruberythrinsäure.

In gleichem Maasse nimmt ihre Affinität gegen Basen ab, sie werden durch die einfacheren Säuren aus ihren Verbindungen mit Basen ausgetrieben.

Nachdem diese schwachen complexen Säuren sich gebildet haben, zerfallen sie, z. B. die Caïneasäure in Zucker und einen Bitterstoff, die Chinovasäure, die Chinovagerbsäure und Ruberythrinsäure in Zucker und einen Farbstoff, Chinovaroth und Alizarin.

Dass diese Spaltung in ein Kohlenhydrat und einen zweiten Körper auch in dem Organismus der Pflanze vor sich gehe, zeigen die Untersuchungen der Pflanzen. Wir finden in der Wurzel des Krappes die Ruberythrinsäure neben Alizarin und Zucker, die daraus entstanden sind, wir treffen in der Chinanovarinde neben der Chinovagerbsäure das Chinovaroth, die Rinde ist der Gährung fähig durch ihren Zuckergehalt.

Ich glaube nach allem dem, dass die Ansicht von Liebig über die Entstehung der Kohlenhydrate der entgegengesetzten vorzuziehen

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

sei, nicht dass die Säuren durch Abscheidung von Sauerstoff und Aufnahme von Kohle und Wasserstoff direct in Zucker oder Gummi übergehe, sondern in der Weise, dass sie durch Aufnahme von Kohlensäure und Wasser unter Ausscheidung von Sauerstoff immer complexer werden und endlich in zwei minder complexe Atome zerfallen.

Die Producte, welche neben dem Kohlehydrate entstehen, können Bitterstoffe, Farbstoffe, u. s. w. sein. Auch diese Materien verdanken, wie sich hieraus ergibt, dem Zerfallen dieser complexen Atome organischer Säuren, ihre Existenz.

Bei dieser Bildung complexer Atome, die noch den Charakter schwacher Säuren besitzen, bleibt jedoch nicht in allen Pflanzen der Process der Desoxydation stehen. Dr. Willigk hat bei einer Untersuchung des *Ledum palustre*, die er im hiesigen Laboratorium begann, einen Stoff gefunden, der eben so wenig als Salicin oder Phlorrhizin, den Charakter einer Säure besitzt, der mit verdünnten Mineralsäuren erwärmt, nebst anderen Producten ein ätherisches Oel liefert, was in die Classe der zahlreichen Oele gehört, die mit dem Terpentinöl in naher Beziehung stehen. Dr. Hlasiwetz hat in den Samen mehrerer Umbelliferen einen neutralen Körper aufgefunden, der mit salzsäurehaltigem Wasser erwärmt, ein nach Terpentinöl und Lavendel riechendes Oel liefert.

Bei fortgesetzten Untersuchungen wird sich die Anzahl dieser merkwürdigen Körper fortwährend vermehren.

Die Bildung der sauerstoffärmsten Verbindungen und den gänzlich sauerstofffreien, der ätherischen Oele geht demnach wie die des Zuckers, der Bitterstoffe, Farbstoffe u. s. w. durch Zerfallen von complex zusammengesetzten Stoffen vor sich, die als Producte eines fortgehenden Desoxydationsprocesses organischer Säuren unter beständiger Aufnahme von Kohlensäure und Wasser angesehen werden müssen.

Es ergibt sich hieraus die Wichtigkeit des Studiums der organischen Säuren für die Lehre vom Stoffwechsel in den Pflanzen. Es ist klar, dass von diesem Studium die höher zusammengesetzten Säuren nicht ausgeschlossen werden können, weil sie, wie die Gerbsäuren, nicht krystallisiren, sich leicht zersetzen und keine wohlcharakterisirten Salze mit Basen bilden. So angenehm und erleichternd solche Eigenschaften bei zu untersuchenden Körpern sind, so kann die

Digitized by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Schwierigkeit der Untersuchung, wenn sie fehlen, nicht der Grund sein, diese Körper nicht zu untersuchen.

Was die organischen Basen im Allgemeinen und die der Familie der Rubiaceen insbesondere anbelangt, so enthalte ich mich jeder Aeusserung darüber so lange, bis die von Dr. Hlasiwetz begonnene Untersuchung der Chinabasen und die Untersuchung des Emetin vollendet sein werden.

Ich hoffe in kurzer Zeit eine Arbeit über die Familien der Ericineae, Umbelliferae und Synarthereae der kais. Akademie zur Ansicht vorlegen zu können.

Ich trage die Ueberzeugung in mir, dass die organische Chemie für die Botanik und Pflanzenphysiologie das werden kann, was die unorganische Chemie für Mineralogie und Geognosie geworden ist, ein Hülfsmittel bei Diagnosen, ein Hülfsmittel bei Erklärung von Erscheinungen, das vor unzähligen Irrthümern bewahrt.

Durch zahllose Mineral-Analysen sind die Daten gewonnen worden, welche erlaubt haben, die Gesetze des Hemorphismus aufzustellen. Wenn der Mineralog von Feldspath oder Granat spricht, verbindet der Chemiker damit heut zu Tage eine Menge von Begriffen, er ist im Stande sie in einer chemischen Formel hinzustellen. Man weiss, dass die natürlichen Familien des Mineralreiches Verbindungen bestimmter Säuren sind, mit verschiedenen Basen, dass diese letzteren ganz oder theilweise durch bestimmte andere Basen ersetzt werden können, ohne dass der Hauptcharakter der Verbindung dadurch verloren geht. Alaun bleibt Alaun, wenn sein Kali durch Ammoniumoxyd, seine Thonerde durch Eisenoxyd, Manganoxyd oder Chromoxyd ersetzt wird. — Die Pflanzen einer natürlichen Familie enthalten zwar nicht dieselbe Säure an verschiedene Basen gebunden, aber höchst ähnliche, daher haben sie höchst ähnliche Formen, nicht dieselbe, sie sind nicht isomorph. — Es wird eine Zeit kommen, wo der Chemiker mit dem Worte Amentaceae genau so wie mit dem Worte Glimmer bestimmte Begriffe wird verbinden können, wo er im Stande sein wird, durch eine einfache chemische Formel diese Begriffe auszudrücken.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Jahr/Year: 1852

Band/Volume: 08

Autor(en)/Author(s): Rochleder Friedrich

Artikel/Article: Eingesendete Abhandlungen. Ueber die natürliche Familie der Rubiaceae. 3-17