

Open access • Journal Article • DOI:10.1002/ARDP.19142520311

## Die Bedeutung der Alkaloide von Papaver somniferum für das Leben der Pflanze

— Source link < □</p>

Arthur Müller

Published on: 01 Jan 1914 - Archiv Der Pharmazie (Gedr. in der Gutenberg-Druckerei)







war dies noch zum Teil der Fall; in letzterer bildeten sich auch kleine Mengen Krystalle. Nach deren Lösung durch Erwärmen wurden die erste und zweite Fraktion vereinigt und filtriert. Beim langsamen Verdunsten entstanden einige Wärzchen, die zwar gesammelt wurden, aber doch zur Ausführung von Versuchen nicht ausreichten, zumal die freie Base nicht krystallisiert erhalten werden konnte. Aus der dritten und vierten Fraktion krystallisierte nichts aus. Die fünfte endlich lieferte ein aus feinen Nadeln bestehendes, in Wasser schwer lösliches Salz, das sich als das Bromhydrat des Glaucidins charakterisieren ließ. Die Hauptmenge blieb auch hier amorph. Aus diesen Versuchen kann auf die Gegenwart von mindestens drei Phenolbasen geschlossen werden. Die, welche den schwächsten Basencharakter besitzt, ist offenbar sehr labil, da schon der Luftsauerstoff selbst in saurer Lösung verharzend einwirkt.

Aus dem botanischen und pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Königsberg.

## Die Bedeutung der Alkaloide von Papaver somniferum für das Leben der Pflanze.

Von Dr. A. Müller.

(Eingegangen den 13. V. 1914.)

Die Bedeutung der Alkaloide für das Leben der Pflanze ist noch durchaus ungeklärt. Zwar haben in letzter Zeit wenige Gebiete der Phytochemie in ähnlicher Weise einen Ausbau erfahren, wie die Chemie der Alkaloide; aber trotz aller Arbeiten von Chemikern und Botanikern ist die fundamentale Frage nach der Entstehung und Bedeutung der Alkaloide noch nicht gelöst: Sind sie als Exkretstoffe aufzufassen oder nicht? Werden sie im Verlauf des Chemismus der Pflanzenzelle von komplizierten Stickstoffverbindungen abgespalten und bleiben dann als Restprodukte nur noch für sehr unwesentliche Zwecke verwendbar oder können sie wieder in den Stoffwechsel zurückgenommen werden und speziell zur Neubildung von Eiweiß Verwendung finden? Oder ist beides der Fall?

Die Ansicht, daß die Alkaloide Exkretstoffe mit schützendem Charakter sind, liegt überaus nahe.

Die Bedeutung des Milchsafts vieler Pflanzen mit seinem Gehalt an scharf wirkenden Harzen (z. B. Euphorbiaceen) oder giftigen Alkaloiden (z. B. Papaveraceen, Lactuca virosa) sowie die anatomisch ohne weiteres verständliche Tatsache, daß auch aus kleinsten Verwundungen solcher milchsaftführenden Pflanzen infolge des unter Gewebedruck stehenden weit anastomosierenden Systems der Milchsaftelemente große Milchsaftmengen austreten, hat zu dieser Vermutung geführt.

Im Gegensatz hierzu sei auf zwei tierische Feinde von Milchsaftpflanzen, nämlich auf *Deilephilus Euphorbiae*<sup>1</sup>) (Nährpflanze
der Raupe Euphorbia) und *Cucullia lactucae*<sup>2</sup>) (Nährpflanze der
Raupe Lactuca) hingewiesen, um zu zeigen, daß der Schutz der
Pflanzen selbst durch scharfe resp. giftige Milchsäfte ein sehr
problematischer ist.

Andererseits spricht aber für die Annahme einer Schutzfunktion der Umstand, daß die Lokalisation der Alkaloide vornehmlich in den peripheren Gewebslagen, wie Haaren, Blättern, in der Rinde von Wurzel und Stamm und in der Samenschale Regel ist.

Hiergegen ist aber wiederum einzuwenden, daß die Giftwirkung der "Schutzstoffe" auf verschiedene Organismen eine nicht von vornherein beurteilbare ist. Die Unschädlichkeit des Morphins für Tauben³), des Atropins für Amseln³) ist bekannt; Hühner ertragen im Vergleich mit anderen Tieren erhebliche Mengen Strychnin ohne Schaden³). Weiter ist beobachtet, daß den Pflanzenfressern unter den Säugetieren die Alkaloide überhaupt nicht so gefährlich sind wie den Fleischfressern. Gerade diese Tatsache könnte, da die Pflanzenfresser doch die "Feinde" der Pflanzen sind, am stärksten gegen die Betrachtung der Alkaloide als Schutzstoffe sprechen.

Es ist nach alledem keineswegs bewiesen, daß die Alkaloide als typische Exkrete der Pflanzen mit schützendem Charakter fungieren.

Von Autoren, welche der Frage nahe traten, ob die Alkaloide unter Umständen als Stickstoffnahrung wieder in den Stoffwechsel zurückgezogen werden, seien erwähnt:

<sup>1)</sup> Leunis: Sinopsis des Tierreichs.

<sup>2)</sup> Leunis: Sinopsis des Tierreichs.

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup>) Brüning: Ueber Morphin und Codein. Dissertation Kiel 1891, S. 7.

<sup>4)</sup> W. Liebmann: Die Schutzeinrichtungen der Samen und Früchte gegen unbefugten Vogelfraß. Dissertation, Jena 1910, S. 40.

b) E. Schmidt: Apoth.-Ztg. 1907, S. 914.

Clautriau<sup>1</sup>), Th. Weevers<sup>2</sup>), Kellner, Makino und Ogasavara<sup>3</sup>), Suzuki<sup>4</sup>), Th. Weevers und C. J. Weevers De Graff<sup>5</sup>), J. Dekker<sup>6</sup>), E. Heckel<sup>7</sup>) und Barth<sup>8</sup>).

In meiner Dissertation<sup>9</sup>), in der die einzelnen Arbeiten genauer besprochen sind, ist dargetan, daß alle diese Untersuchungen an den verschiedensten Alkaloid führenden Pflanzen bisher keinen definitiven Beweis für die Bedeutung der Alkaloide bezüglich ihrer Nahrungsqualität erbringen können.

Ganz überwiegend wird mit qualitativen Nachweisen operiert, quantitative Methoden fehlen so gut wie vollständig, oder es werden Stickstoffbestimmungen ausgeführt, ohne der Stickstoff-Zufuhr und Verteilung nachzugehen.

C z a p e k<sup>10</sup>) führt zu diesen Arbeiten an: "Alle die genannten Verfahren sind aber nur qualitativ; für physiologische Untersuchungen über Vorkommen und biologische Bedeutung der einzelnen Alkaloide reichen dieselben ohne Beiziehung quantitativer Methoden in keiner Weise aus."

So unternahm ich es, die Alkaloidbildung im Mohn und den Gesamtalkaloidbestand der Pflanze in den verschiedenen Vegetationsstadien quantitativ zu verfolgen.

Der erste, der sich physiologisch mit der ganzen Mohnpflanze beschäftigt hat, war Meurein<sup>11</sup>); er hat aber nur das Morphin in Betracht gezogen. Clautriau<sup>12</sup>), der sich anschließt, hat nur

¹) Clautriau: Nature et signification des alkaloides végétaux, Bruxelles 1910.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Th. Weevers: Die physiologische Bedeutung des Coffeins und Theobromins. Annales du Jardin Botanique de Buitenzorg. Volume XXI.

<sup>3)</sup> Kellner, Makino und Ogasavara: Landw. Versuchsstation Bd. XXXIII.

<sup>4)</sup> Suzuki: Bull. Agric. Coll. Tokyo. Vol. IV, S. 289, 297 (1901).

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup>) Th. Weevers und C. J. Weevers De Graff: Acad. van Wetenschappen. Amsterdam, 27. Oktober 1903.

<sup>6)</sup> J. Dekker: Just's Jahresberichte 1902. Bd. II. S. 14.

<sup>7)</sup> E. Heckel: Compt. rend., Tome CX, S. 88 (1890).

<sup>8)</sup> Apoth.-Ztg. (1907), S. 912.

<sup>9)</sup> A. Müller: Die Bedeutung der Alkaloide von Papaver somniferum für das Leben der Pflanze. Dissertation, Königsberg 1913.

<sup>10)</sup> Czapek: Biochemie der Pflanzen Bd. II, XLVII.

<sup>11)</sup> Meurein: Journ. Pharm. 23, 323 (1853).

<sup>18)</sup> Clautriau: Rec. de l'Institut botan, de Brux. I., II., 237,

die allgemeinen Alkaloidreagentien zu seinen Untersuchungen herangezogen. Beiden Arbeiten ist daher wenig Förderliches zu entnehmen.

Eine ausgezeichnete Untersuchung über die Bildung und Verbreitung einiger Alkaloide in Papaver somniferum ist dagegen von Kerboschlißlich ausgeführt worden; zwar hat er sich fast ausschließlich qualitativer Reaktionen bedient, jedoch sind seine Resultate für meine Arbeit recht wichtig, so daß darauf noch zurückzukommen sein wird.

Als Grundlage meiner Untersuchungen diente die quantitative Bestimmung des Gesamtalkaloidstickstoffs sowohl der ganzen Mohnpflanzen, als auch der einzelnen Teile, wie der Stengel, Blätter, Blumenblätter, Staubgefäße, Kapseln und Samen während ihrer verschiedenen Wachstumsstadien. Die chemische Methodik und das botanische Kulturverfahren ist im "experimentellen Teil" dargelegt. Betreffs der zahlreichen Vorarbeiten und orientierenden Versuche verweise ich auf meine Dissertation.

Es wurde gefunden, daß auch nach der Blüte noch der Alkaloidgehalt der Pflanze zunächst gleichmäßig weiter stieg, solange die Kapseln noch unreif waren. Bei weiterer Reife der Mohnpflanze nahm der Alkaloidgehalt in Kapseln, Stengeln und Blättern erheblich ab, ohne doch völlig zu verschwinden. Unsicher war immer die Frage geblieben, ob das nur qualitativ nachgewiesene Alkaloid mit der Reife absolut oder nur prozentual abnimmt. Ist letzteres der Fall, so verteilt sich einfach, worauf schon Pfeffer³) hinweist, die vorhandene Alkaloidmenge auf ein größeres Pflanzengewicht; eine eigentliche Abnahme tritt nicht ein.

Nur dann kann die Fähigkeit der Alkaloide, in den Stoffwechsel zurückzukehren, auch bei qualitativer Analyse als bewiesen gelten, wenn es gelingt, durch geeignete Kulturbedingungen alle Pflanzenbasen aus den vegetativen Teilen völlig verschwinden zu lassen und damit, da die Samen Alkaloide nicht enthalten, die ganze Pflanze alkaloidfrei zu machen.

Dann müssen notwendig die Alkaloide als Stickstoffquelle benutzt und bei der Samenreife zur Eiweißsynthese verwandt sein.

Diese Kulturbedingungen sind tatsächlich erzielbar. Wird eine blühende Pflanze abgeschnitten und in destilliertem Wasser weiter kultiviert, so kann sie keine weiteren Nährsalze, also auch

<sup>1)</sup> Kerbosch: Bildung und Verbreitung einiger Alkaloide in Papaver somniferum. Inaugural-Dissertation, Leiden 1910.

<sup>2)</sup> Pfeffer: Pflanzenphysiologie 1897. Bd. I, S. 499.

keinen weiteren Stickstoff mehr aufnehmen. Ein Gleiches bezüglich des Stickstoffs geschieht, wenn sie in einer stickstofffreien Nährlösung gehalten wird. Dann muß Stickstoffhunger bei der Reifung der Samen auftreten, und es müssen, wenn dies überhaupt erreicht werden kann, die Alkaloide zum Aufbau der im Samen nachher in großen Mengen auftretenden Proteinsubstanz herangezogen werden.

Wie diese Kulturen angestellt wurden, wird später beschrieben werden. Hier sei nur erwähnt, daß bei künstlicher Bestäubung der Blüten die Samenreife in stickstofffreier Nährlösung leicht erzielt werden kann, und daß die qualitative und quantitative Bestimmung der Alkaloide tatsächlich ergab, daß die abgewelkten Pflanzen keine Spur von Alkaloiden mehr enthielten.

Durch die quantitative Behandlung der Frage nach dem Ansteigen des Alkaloidgehaltes der wachsenden Mohnpflanze ist auch noch folgende physiologisch wichtige Tatsache gefunden worden:

Die Alkaloidmenge der sich entwickelnden Mohnpflanzen steigt nicht völlig regelmäßig an, sondern es treten Schwankungen auf. Es zeigte sich, daß diese durch Witterungseinflüsse veranlaßt sind.

Tritt nämlich bei dauernder Wolkenbedeckung des Himmels, die besonders die stark brechbaren Strahlen des Spektrums absorbiert, eine Verminderung des Alkaloidgehaltes ein, wie eine solche dabei regelmäßig zu beobachten war, so liegt der Schluß nahe, daß auch durch mangelnde Beleuchtung ebenso wie durch stickstofffreie Kultur ein Hunger der Pflanze nach zur Eiweißsynthese geeignetem Stickstoff eintreten kann, und dieselben Verhältnisse auftreten, die durch das Experiment der Wasserkultur geschaffen werden.

Ich trage daher kein Bedenken, auch die unten genauer darzustellenden, von der Belichtung abhängigen Schwankungen des Alkaloidsgehaltes ebenfalls dahin zu erklären, daß das Alkaloid zur Eiweißsynthese in den Stoffwechsel zurückgezogen wird.

## Experimenteller Teil.

Eine bestimmte Menge des feingepulverten Materials (z. B. 50 g) wird mit der zehnfachen Menge (500 g) Alkohol auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt und zwar vom Sieden an gerechnet 20 Minuten, das Ganze durch einen Leinenbeutel abgepreßt und einmal mit Alkohol nachgewaschen. Das nun einmal extrahierte Pflanzenpulver wird nochmals mit der zehnfachen Menge Alkohol (500 g) behandelt, abgepreßt und noch dreimal mit Alkohol nachgewaschen.

Die so erhaltenen alkoholischen Alkaloidsalzlösungen werden in einen großen Rundkolben filtriert, und der Alkohol wird zum größten Teile auf dem Luftbade abdestilliert.

Das neben den Alkaloiden viel Chlorophyll enthaltende dünnflüssige Extrakt wird in einen Erlenmeyer gegossen, mit Alkohol quantitativ nachgespült, mit einem Fünftel vom Gewichte des angewandten Materials (10 g) 1% iger Salzsäure versetzt und der Alkohol bis zur Sirupdicke auf dem Wasserbade verdampft.

Dann wird etwas destilliertes Wasser zugefügt und nochmals auf etwa die Hälfte vom Gewichte des angewandten Materials (25 g) auf dem Wasserbade eingedampft, so daß vollends der Alkohol verjagt ist und infolgedessen sich das Chlorophyll als schmierige Masse an den Wänden des Kolbens absetzt.

Die nunmehr hellgelb gefärbte Alkaloidsalzlösung wird durch ein doppeltes Filter in eine Porzellanschale filtriert und zunächst der Rückstand im Kolben und dann das Filter mit destilliertem Wasser nachgewaschen.

Da das an den Wänden des Kolbens und auf dem Filter befindliche schmierige Chlorophyll immer noch Spuren von Alkaloid einschließt, wird sowohl das auf dem Filter, als auch das an den Wänden des Kolbens befindliche Chlorophyll in möglichst geringer Menge Alkohol aufgelöst, wiederum Salzsäure zugegeben, der Alkohol verdampft und noch dreimal der Rückstand samt Kolben und Filter mit destilliertem Wasser nachgewaschen.

Die nun hellbraun gefärbten, vereinigten, in einer Porzellanschale gesammelten, salzsauren Alkaloidlösungen werden alsdann solange mit einer schwachen Natriumkarbonatlösung versetzt, bis die Lösung nur noch schwach sauer bleibt, und zwar aus dem Grunde, weil nach Behrens!) Narcein und Thebain aus Lösungen, die freie Salzsäure enthalten, sich leicht amorph abscheiden.

Nun dampft man auf ca. 25 ccm ein, filtriert durch ein doppeltes Filter in einen Scheidetrichter und spült mehrmals Schale und Trichter nach.

Alsdann wird, um Emulsionserscheinungen zu vermeiden, zu dem Filtrat die doppelte Menge einer Mischung aus 80 ccm Chloroform und 20 ccm 95%igem Alkohol zugegeben und fünf Minuten kräftig durchgeschüttelt.

Nachdem die Flüssigkeit so in saurer Lösung ausgeschüttelt und durch ein doppeltes Filter in einen Kjeldahlkolben abgelassen

<sup>1)</sup> Behrens: Mikrochemische Analyse organischer Verbindungen. Heft III, S. 80, 82.

worden ist, macht man die Alkaloidsalzlösung mit Natriumkarbonat schwach alkalisch und schüttelt mit der doppelten Volummenge Chloroform-Alkohol aus.

Ist die Chloroform-Alkoholmischung mit den darin gelösten Alkaloiden abgelassen, so wiederholt man die Operation nochmals mit Chloroform-Alkohol, um dann zum vierten und letzten Male mit reinem Chloroform auszuschütteln, was zu dem Zwecke geschieht, den an Wasser abgegebenen Alkohol in das Chloroform wieder aufzunehmen.

Nachdem durch viermaliges Ausschütteln die Alkaloide quantitativ in Chloroform-Alkohol gelöst sind, befreit man diese Mischung durch Erhitzen im Kjeldahlkolben vom Lösungsmittel und gibt zu dem braungefärbten Rückstand konzentrierte Schwefelsäure und ein Gemisch von Kaliumsulfat und Kupfersulfat.

Hierbei darf man nicht beliebig viel Kaliumsulfat hinzufügen, da nach P. A. W. Self¹) bei Anwendung eines Gemisches von Schwefelsäure und relativ viel Kaliumsulfat Ammoniak verloren geht, wenn die Erhitzung einen bestimmten Grad überschreitet. Der Verlust an Stickstoff wird beschleunigt, wenn beim Kochen die Konzentration dadurch zunimmt, daß Säure entweicht, und kann in kurzer Zeit fast vollständig werden, wenn die Zusammensetzung des Gemisches sich der Formel KHSO<sub>4</sub> nähert. Verwendet man 25 ccm konzentrierte Schwefelsäure und 12 g Kaliumsulfat neben etwas Kupfersulfat, so sollen am Ende der Zerstörung noch mindestens 15 g Säure vorhanden sein.

Um nun diesen Fehler zu vermeiden, wurden 25 ccm konzentrierte Schwefelsäure und 4 g eines Gemisches aus 10 g Kaliumsulfat und 1 g Kupfersulfat angewendet, Mengenverhältnisse, die zur Zerstörung der Alkaloide ausreichend sind. Jedoch muß man ein zu schnelles und starkes Erhitzen der Flüssigkeit vermeiden, da sonst die Alkaloide leicht verkohlen und dadurch die Mineralisierung erschwert wird. Zweckmäßig wird daher die Schwefelsäure unter Kühlen zugegeben und dann mit leuchtender Flamme langsam erhitzt. Erst nach dem Abkühlen wird dann Kaliumsulfat mit Kupfersulfat zugegeben, um nun nochmals erst allmählich mit leuchtender, schließlich mit voller Flamme zu erhitzen. Nach zwei bis drei Stunden ist die Flüssigkeit meist klar geworden; durch eingehende Vorversuche ist aber nachgewiesen worden, daß nach dem Klarwerden die Flüssigkeit noch zwei Stunden nach

<sup>1)</sup> P. A. W. Self: Eine bisher unbekannte Fehlerquelle der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl-Gunning. Chemisch-Technisches Repertorium 1912, S. 613.

erhitzt werden muß, um den Alkaloidstickstoff quantitativ in Ammonsulfat überzuführen. Hierauf ist in der Literatur schon hingewiesen worden, und diese Beobachtung findet hier wiederum ihre volle Bestätigung.

Nach beendeter Zerstörung gibt man, nachdem sich die Lösung abgekühlt hat, ca. 300 ccm destilliertes Wasser zu, fügt einige Tonstückchen hinzu, um ein späteres Stoßen zu vermeiden und unterschichtet langsam und vorsichtig mit 100 ccm 33½ %iger Natronlauge.

Alsdann destilliert man auf dem Sandbade das aus Ammonsulfat freigemachte Ammoniak in vorgelegte 50 ccm  $^1/_{10}$ -N.-Salzsäure ab, bis ein Drittel der im Kolben enthaltenen Flüssigkeit übergegangen ist; und zwar wurde dazu die Apparatur nach Stutzer mit Luftkühlung benutzt.

Die zur Bindung des entwichenen Ammoniaks verbrauchte Menge  $^1/_{10}$ -N.-Salzsäure bestimmt man durch Titration mit  $^1/_{10}$ -N.-Lauge und findet so durch Subtraktion die verbrauchten Kubikzentimeter  $^1/_{10}$ -N.-Salzsäure. Nützlich ist bei dieser Titration bei Anwesenheit von Ammonsalz die Anwendung des Indikators Methylrot (2 Tropfen 0,2 : 100), der im Gegensatz zu den üblichen Indikatoren einen deutlichen Umschlag gibt.

Wenn man nun durch Titration mit Lauge die gebundene Salzsäuremenge bestimmt hat, kann man daraus auch leicht den Stickstoffgehalt berechnen.

Für diese quantitativen Vorversuche, und besonders für die späteren Untersuchungen mit ihren Kontrollbestimmungen mußte die Mohnkultur gleich von Anfang an in größerem Maßstabe angelegt werden. Denn eine Ergänzung des Materials im folgenden Jahre hätte zu ganz verschiedenen Resultaten geführt, da der Alkaloidgehalt der Witterungs- und Zeitverhältnisse halber bei ein und derselben Spezies bedeutende Schwankungen in verschiedenen Jahren zeigen kann. Am 7. und 8. Mai wurde neben anderen Sorten, die nicht zur Untersuchung verwandt wurden, der in Deutschland zur Mohnölgewinnung gebräuchliche, schwarzsamige Papaver somniferum L. ausgesät und bis zur Blüte (10.-13. Juli) zu vier verschiedenen Zeiten gesammelt. Vom blühenden Zustande ab wurde die eine Hälfte der ganzen Mohnpflanzen bis zur Beendigung der Wachstumsperiode in verschiedenen Stadien gesammelt, während die andere Hälfte in stickstofffreier Nährlösung kultiviert wurde. Dies geschah derart, daß die einzelnen Pflanzen oberhalb der Wurzeln unter Wasser abgeschnitten und in eine stickstofffreie Nährlösung gesetzt wurden. Da nachgewiesen wurde, daß keine Alkaloide in die Nährlösung übergingen, brauchten die einzelnen Pflanzen nur alle 5 Tage mit frischer Schnittfläche in neue Nährlösung gestellt und des öfteren mit destilliertem Wasser bespritzt zu werden; so gediehen sie bei künstlicher Bestäubung sehr gut bis zur vollständigen Reife. Die einzelnen Proben wurden zuerst an der Luft, dann im Lufttrockenschranke bei 35°C. nachgetrocknet. Zum Schluß wurden sie in einer Kugelmühle staubfein gepulvert und in diesem Zustande für die späteren Untersuchungen verwandt.

Die ersten vier Untersuchungen, die sich auf die verschiedenen Stadien der jungen Mohnpflanzen vor der Blüte bezogen, ergaben, wie zu erwarten war, ansteigende Resultate; und zwar betrug der Alkaloidgehalt im Alter von 31 Tagen 0,0104%, von 37 Tagen 0,0104%, von 44 Tagen 0,0058% und von 59 Tagen 0,0157%.

Wie aber aus der dritten Bestimmung, die ein deutliches Fallen der Alkaloide zeigt, ersichtlich ist, findet nicht ein gleichmäßiges Ansteigen statt. Erst unten genauer dargestellte theoretische Erwägungen führten dazu, diese Abweichungen zu verstehen.

Ein derartiges Fallen kann nämlich zwei Ursachen haben: Entweder ist bereits vorhanden gewesenes Alkaloid wieder verschwunden (aufgebraucht worden), oder es hat bei gleichzeitigem Wachstum, gleichzeitiger Volumvermehrung der Pflanze keine entsprechende Neubildung an Alkaloid stattgefunden. Die zweite Möglichkeit würde nur ein relatives Sinken des Alkaloidgehaltes bedeuten.

Leider ist eine exakte Feststellung, ob es sich um absoluten oder relativen Alkaloidschwund handelt, des Materialmangels wegen nicht möglich gewesen, obgleich es sich um eine sehr einfache Sache handelt. Dies wird aber in Kürze nachgeholt werden, zumal das erforderliche Material bereits gesammelt vorliegt.

Wenn ich aber den starken Alkaloid-Abfall betrachte, erscheint es ganz überwiegend wahrscheinlich, daß absolute Abnahme, wirklicher Verbrauch bereits vorhanden gewesenen Alkaloids vorliegt. Denn die Pflanzen sind seit der letzten Untersuchung um 15 cm, d. h. um 250% gewachsen gewesen. Nehmen wir an, daß nur eine Sistierung der Alkaloidbildung eingetreten wäre, so müßte die Prozentualzahl 0,0173% betragen; sie ist aber mit 0,0058% wesentlich darunter gefallen.

Der Abfall ist sogar so groß, daß er unter den anfänglichen Bestand von Alkaloid, den die erste Untersuchung ergeben hatte, herunterging. Dies macht es überaus wahrscheinlich, daß nicht nur relative, sondern absolute Abnahme eingetreten war.

Noch beweisender als die bloßen Zahlen wirkt eine graphische Darstellung, die in meiner Dissertation auf Seite 78 zu finden ist, und welche zusammengesetzt ist aus der gefundenen Alkaloid-kurve und der Wolkenkurve, die exakten Aufzeichnungen der hiesigen Sternwarte über die Lichtintensität entnommen ist. Die Alkaloidkurve weist hierin ziemlich dieselben Schwankungen auf wie die Beleuchtungskurve. Es ist allerdings zu bedauern, daß in dieser Zeit nicht in kleineren Intervallen Untersuchungsmaterial eingesammelt wurde. Dies würde sicher geschehen sein, wenn eine derartige Einwirkung der Lichtintensität auf die Alkaloidmenge vorauszusehen gewesen wäre. Und dann würde aller Wahrscheinlichkeit nach aus diesen zu ermittelnden Resultaten eine Kurve gezeichnet werden können, die der in betr. Tabelle jetzt als theoretisch bezeichneten entsprechen würde.

Ich komme demnach zu dem Schlusse, daß die Menge der Alkaloide von der Witterung stark beeinflußt ist. Während Sonnenschein dieselben außerordentlich begünstigt, bewirkt trübes Wetter einen raschen Abbau der Alkaloide.

Und zum Beweise mache ich schließlich noch darauf aufmerksam, daß die Zerlegung der anorganischen Stickstoffverbindungen in der Pflanze ein photochemischer Prozeß ist¹). Nur bei genügender Lichtintensität kann demnach das vorbereitete Stickstoffmaterial für Eiweißbildung aus anorganischen Verbindungen vorhanden sein. Geht trotz ungenügender Beleuchtung das Wachstum und parallel mit ihm die Eiweißbildung weiter, so wird offenbar der Alkaloid-Stickstoff dazu verwendet, mit anderen Worten, es tritt Zerstörung bereits gebildet gewesenen Alkaloids ein.

Bei den weiteren Untersuchungen von Mohnpflanzen von der Blüte bis zur vollständigen Reife war mit Ausnahme weniger Niederschläge, die auf die Alkaloidbildung wenig Einfluß hatten, das Wetter andauernd klar und warm; deshalb brauchten auch die Witterungsverhältnisse des weiteren nicht mehr erwähnt und berücksichtigt zu werden.

Es wurden die ganzen Pflanzen, die Stengel und Blätter allein, die Kapselschalen, die Blumenblätter, die Staubgefäße und die Samen auf ihren Alkaloidgehalt untersucht.

Vorausnehmend sollen gleich die gefundenen Zahlen Erwähnung finden.

Während bei Blumenblättern und Staubgefäßen die Anwesenheit von Alkaloiden deutlich festgestellt werden konnte, war dieses bei den Samen unmöglich und stimmt auch mit den ver-

<sup>1)</sup> Bach: Chem. Centralbl. 67, II. (1896), S. 427.

schiedenen Angaben in der Literatur überein, wenn man sie vor der Untersuchung von dem anhaftenden eingetrockneten Milchsafte durch Waschen mit verdünnter Salzsäure befreit. Die übrigen gefundenen Ergebnisse sind am besten aus folgender Tabelle ersichtlich.

← blühend →					←= reif		
Gesammelt am	30. Juni	10. Juli	20. Juli	25. Juli	30. Juli	31. August	ll. Septbr.
Ganze Pflanzen Stengel und	% 0,0157	% 0,0177	% 0,0257	% 0,03	% 0,0233	<u>%</u>	% 0,0094
Blätter Kapselschalen	_	<del>-</del>	0,0213 0,0669	0,0233 0,1128	0,019 <b>4</b> 0,057	0,0085 0,0168	_

Aus diesen Zahlen ist wiederum in der Dissertation (S. 108, 109) eine graphische Darstellung wiedergegeben worden.

Zunächst sollen nun die ganzen Pflanzen einer Betrachtung unterzogen werden.

Der Alkaloidgehalt nimmt von der Zeit der Blüte an (10. Juli) rascher zu, als dies vor der Blüte der Fall war, und zwar steigt die Kurve zwischen dem 20.—25. Juli ganz besonders intensiv an. Damit haben nun die Pflanzen ihren Höchstgehalt an Alkaloid erreicht. Von jetzt ab fällt die Alkaloidmenge dann wieder ebenso schnell, als sie gestiegen war; denn in fünf Tagen, also vom 25. bis 30. Juli fällt in der graphischen Darstellung die Kurve ebenso steil ab. Dieser Vorgang kommt aber nicht zum Stillstand. Mit zunehmender Reife der Mohnpflanzen nimmt der Alkaloidgehalt immer weiter ab. Der Abbau geht ebenso langsam vor sich, wie der Aufbau in den jungen Pflänzchen vor der Blüte, führt aber nicht zu einem vollständigen Verbrauch der Alkaloide, da der Gehalt derselben auch in reifen und überreifen Mohnpflanzen immerhin noch recht beträchtlich war.

Der Alkaloidgehalt der Stengel und Blätter unterliegt den gleichen Schwankungen wie der der ganzen Pflanzen, nur daß die Unterschiede des Alkaloidgehaltes in den einzelnen Stadien im Wachstum der Pflanze nicht so groß sind. Aber erwähnenswert und (wie später noch vergleichsweise zu erörtern sein wird) besonders wichtig ist die Tatsache, daß auch die Stengel und Blätter immerhin noch beträchtliche Mengen Alkaloid enthalten.

Da die graphischen Kurven, die die Entwickelung des Alkaloidgehaltes darstellen, bei den Stengeln und Blättern weniger steil verlaufen, als dies bei den ganzen Pflanzen der Fall ist, so konnten diese größeren Schwankungen nur dadurch bedingt sein, daß der Alkaloidgehalt in den Kapseln zunächst stärker anwächst als in den anderen Pflanzenteilen und dann auch beträchtlicher abnimmt.

Diese Folgerung war ja auch durch die Untersuchungen der Kapseln für sich allein bestätigt, in denen die Alkaloidbildung sehr viel beträchtlicher ist, als in allen übrigen Teilen. Bei dem allgemeinen Anwachsen des Alkaloidgehaltes zwischen dem 20. und 25. Juli ist nirgends ein so rapides Steigen zu konstatieren wie bei den Kapseln. Aber ebenso intensiv fällt wieder der Alkaloidgehalt in ihm bei zunehmender Reife der Samen und beginnt erst dann, wenn die Samen halbreif gebildet sind, langsamer abzunehmen. Aber auch bei völliger Reife sind noch Alkaloide in ziemlich bedeutender Menge vorhanden.

Es ist also aus obigem ersichtlich, daß in allen Teilen der Pflanze die Alkaloidbildung im Zunehmen begriffen ist bis kurz vor der Zeit, in welcher die Samenbildung anfängt. Von diesem Zeitpunkte ab findet in allen Teilen der Pflanze ein allmählicher Abbau statt, das heißt ein Verbrauch der stickstoffhaltigen Alkaloide zum Aufbau der Eiweißstoffe.

Aus dieser Folgerung heraus wäre eine derartige Behauptung nicht stichhaltig, denn es werden nicht die Stickstoffmengen in Betracht gezogen, die die Pflanze dem Erdboden entnimmt. Außerdem sind nach Beendigung der Samenbildung immerhin noch beträchtliche Mengen an Alkaloiden in den abgewelkten Blättern zu finden, und, da der Stickstoff mithin das wichtigste Nährmaterial für die Pflanze ist, wäre es nicht einzusehen, weshalb der pflanzliche Organismus die Alkaloide nicht quantitativ zum Aufbau der Samen verwendet.

Alle diese Einwände können aber, wie bereits erwähnt, durch Anwendung der Wasserkultur widerlegt werden; denn in der stickstofffreien Nährlösung steht ja den Pflanzen kein Stickstoff zur Verfügung und weiterhin sind in den abgewelkten Stengeln und Blättern keine Alkaloide mehr zu finden.

Die Untersuchungen der in stickstofffreier Nährlösung gezogenen Mohnpflanzen und ihrer einzelnen Teile ergaben folgende Resultate.

Da die Mohnpflanzen im blühenden Zustande bereits auf den Stickstoffgehalt ihrer Alkaloide untersucht worden sind, so ist beim Einsetzen der Pflanzen in die Nährlösung ihr Gehalt an Alkaloidstickstoff bekannt, und zwar beträgt er 0,0177%.

Nach zehntägigem Stehen in Nährlösung, in welche, wie bereits erwähnt, die Alkaloide nicht übergehen, wurden folgende Zahlen an Alkaloidstickstoff gefunden: Ganze Pflanzen 0.0074%, Stengel und Blätter 0.0063% und Kapseln 0.0103%.

Aus diesen Ergebnissen geht hervor, daß der Alkaloidgehalt sowohl in den ganzen Pflanzen, als auch in den Stengeln und Blättern während zehntägiger Dauer in Kulturlösung im Gegensatz zu den auf dem Felde gezogenen Pflanzen ganz bedeutend abnimmt, da ein Mindergehalt von über 0,011 bezw. 0,01 mg vorhanden ist.

Weiter ergaben die noch nicht völlig reifen, 32 Tage in Kulturlösung gezogenen Mohnpflanzen bei der Untersuchung folgende Zahlen:

Ganze Pflanzen 0,0009%, Stengel und Blätter alkaloidfrei, Kapseln 0,0054%.

Beim Vergleich dieser Resultate mit den vorigen Ergebnissen ist ein weiteres Fallen, sowohl bei den ganzen Pflanzen, als auch bei den Stengeln und Blättern und Kapselschalen zu konstatieren.

Schließlich wurden noch die ganz reifen, 48 Tage in Nährlösung gezogenen Papaverpflanzen untersucht.

Als für das Ergebnis aller meiner Untersuchungen fundamental wichtig hebe ich zunächst hervor, daß in Stengeln und Blättern dieser Versuchsabteilung überhaupt kein Alkaloid mehr nachweisbar war. Trotz der überaus großen Empfindlichkeit der qualitativen Prüfung ergab diese ein völlig negatives Resultat.

Auch das aus den ganzen Pflanzen inklusive Kapseln gewonnene Material erlaubte eine quantitative Bestimmung des Alkaloidgehaltes nicht mehr, weil die qualitative Prüfung so schwachen Ausfall zeigte, daß quantitative Bestimmungen nur innerhalb der Fehlergrenzen fallendes Ergebnis vorausschen ließen.

Die Analysenzahlen für die Kapselschalen allein ergaben 0.0045% Alkaloidstickstoff.

So ist aus alledem zu ersehen, daß der Alkaloidgehalt der in Nährlösung kultivierten Pflanzen nicht wie bei in Erde gezogenen Mohnpflanzen erst zu einem Maximum ansteigt, um dann herunterzugehen, sondern daß die Abnahme der Alkaloide sofort mit dem Abschneiden der Stickstoffzufuhr aus der Erde und ziemlich rapide stattfindet.

## Zusammenfassung der Resultate.

- 1. Die Samen von Papaver somniferum sind alkaloidfrei.
- 2. Die Alkaloide bilden sich in der Mohnpflanze derart, daß sie ca. 14 Tage nach der Keimung in geringer Menge nachgewiesen werden konnten.

- 3. Es findet in der Folge ein Ansteigen des Alkaloidgehaltes statt bis nach dem Abblühen die Füllung der Samen mit Reserveeiweiß beginnt.
- 4. Dies Ansteigen ist kein regelmäßiges, sondern von der Beleuchtungsintensität, unter der die Pflanzen sich entwickeln, abhängig derart, daß längere Perioden trüben Wetters den Alkaloidgehalt bis auf Spuren vermindern können.
  - 5. Mit der Reifung der Samen nimmt der Alkaloidgehalt ab:
  - a) bei Pflanzen, denen die Aufnahme von Stickstoffverbindungen aus dem Boden freisteht, derart, daß auch in dem Stroh nach der Samenreife Alkaloid noch quantitativ nachgewiesen werden kann;
  - b) bei Pflanzen, denen durch Kultur in stickstofffreier Nährlösung von der Blüte ab die Aufnahme von Stickstoff aus dem Boden unterbunden wird, derart, daß im Stroh nach der Samenreife Alkaloide selbst qualitativ nicht mehr, in den Kapselwänden solche nur noch in Spuren und nur noch qualitativ, nicht mehr quantitativ nachgewiesen werden können.
- 6. Daraus folgere ich, daß die Alkaloide von Papaver somniterum bei der Samenreife von der Pflanze zur Eiweiß-Synthese aufgebraucht werden, also keine spezifischen Exkretstoffe darstellen.
- 7. Wahrscheinlich ist auch, daß die ad 4 gefundene Minderung des Alkaloidstickstoffes bei trübem Wetter gleichfalls darin ihren Grund hat, daß das Alkaloid bei mangelnder Beleuchtungsintensität von der Pflanze zur Eiweiß-Synthese herangezogen wird.

Den Herren Professoren Dr. Mez und Dr. Rupp bin ich für die erwiesene Anregung und Unterstützung zu bestem Dank verpflichtet.