

# Über das chemische Verhalten anorganischer, stickstoffhaltiger Pflanzen-Nahrungsstoffe gegenüber dem Sonnenlicht.

Von

OSKAR BAUDISCH.

---

Die grüne Pflanze baut aus den anorganischen Grundstoffen Kohlensäure, Wasser und Salpeter organische Verbindungen auf.

Diese aufbauende Kraft der Pflanzenzelle, die von einer unerschöpflichen Vielseitigkeit beherrscht wird, eine Kraft, die in den kleinen Laboratorien mit den einfachsten Hilfsmitteln so überaus mannigfaltige Stoffe entstehen lässt, führt uns so recht unsere Machtlosigkeit in der Bemeisterung der Grundstoffe und Kräfte vor Augen. Dadurch werden wir aber aufs neue veranlasst, immer und immer wieder in jedem spriessenden Grashalm, jedem grünen Blatt und jeder farbenprächtigen Blüte, die Grösse der Natur zu bewundern.

Aus dem anorganischen Erdboden wächst der Pflanzenleib dem Sonnenlicht entgegen und produziert dabei die für das Leben der Menschen und Tiere notwendige Nahrung, die dann in Form von Eiweisstoffen, Kohlehydraten, Fetten, Ölen und Phosphatiden dem tierischen Organismus zugeführt wird.

Ausserdem beziehen wir aber von den Pflanzen wichtige medizinische Stoffe, z. B. die Alkaloide, dann unsere Genussmittel in Form der Gewürze, ausserdem noch viele andere Stoffe wie Zellulose, Bitterstoffe, Kautschuk, ätherische Öle, Harzarten, Fermentarten und noch viele andere organische Verbindungen, die in dem komplizierten Menschenleben immer und immer wieder zu neuer und neuerartiger Verwendung gelangen.

Die grüne Pflanze nimmt die Kohlensäure aus der atmosphärischen Luft durch die Spaltöffnungen auf und reduziert zunächst diese stabile chemische Verbindung mit Hilfe der aus dem Weltall ununterbrochen zuströmenden Energie zu labilen Verbindungen, die nun die ersten organischen kohlenstoffhaltigen Grundkörper für die nun einsetzende Synthese bilden.

Diese Reduktion des Kohlendioxydes, die zum weitaus grösseren Teil von den gelben und roten Strahlen des Sonnenspektrums besorgt wird, geht, wie man heute mit Sicherheit annehmen darf, zunächst bis zu Formaldehyd. Das ist — im Verhältnis zur Kohlensäure — eine labile chemische Verbindung, die leicht mit anderen chemischen Stoffen in Reaktion tritt und nach Adolf v. Bayer als erstes Kohlensäure-Assimilationsprodukt anzusehen ist.

Es zweifelt heute niemand mehr daran, dass die Kohlensäure-Assimilation ein lichtchemischer Prozess ist und auch die Bayersche Hypothese ist im Laufe der Jahrzehnte durch viele experimentelle Beiträge auf eine breite Basis gestellt worden.

Ganz anders steht es dagegen mit der Nitrat-Assimilation. Die grüne Pflanze nimmt den zum Leben unbedingt notwendigen Stickstoff zum weitaus grössten Teile in Form der Nitrate aus dem Erdboden auf. Die von den Wurzeln aufgenommene Salpeterlösung wird dann bis in die grünen Pflanzenteile, speziell bis in die Blätter geleitet und hier zu Eiweiss verarbeitet. Man hat experimentell festgestellt, dass den Wurzeln nur eine absorptive, aber keine assimilatorische Wirkung zukommt.

Wir haben dann in den grünen Blättern die höchste Oxydationsstufe des Kohlenstoffs ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) und die höchste Oxydationsstufe des Stickstoffs ( $\text{HNO}_3$ ) aufgespeichert und nun wissen wir, dass diese anorganischen Stoffe in den Lichtorganen der Pflanzen zunächst reduziert werden.

An diese Tatsache schliesst sich aber sofort die Frage an: „Ist die Reduktion der Nitrate genau wie die Kohlensäurereduktion ebenfalls vom Tageslicht direkt abhängig, oder kann sie diese Energieform vollkommen entbehren?“

Als Erster hat der bekannte Botaniker Schimper diese Frage da hinausgehend beantwortet, dass er die Nitrat- und Nitrit-Assimilation grüner Pflanzen als einen lichtchemischen Prozess erkannte. Die Schimpersche Annahme wurde bald darauf von vielen Seiten angezweifelt. Man wiederholte seine Versuche mit den verschiedensten Abänderungen und eine grosse Anzahl von Botanikern und Pflanzen-Physiologen versuchte auf mannigfaltigsten Wegen den positiven, negativen oder neutralen Einfluss des Lichtes durch direkte Experimente an Pflanzen darzutun. Alle diese Versuche haben bis heute kein klares, übersichtliches Bild geschaffen; es herrscht noch heute etwas Dunkel bezüglich des Einflusses, welchen das Licht auf die Verarbeitung der Nitrate und der sich anknüpfenden Eiweissbildung ausübt. Wenn man aus dem Gewirr von Arbeiten das Gleich-

klingende herausholt und betrachtet, so ergibt sich, dass alle Forscher — wenn auch nicht direkt — den grossen Einfluss des Lichtes auf die Reduktion der Nitrates und der sich anschliessenden Eiweissbildung anerkennen. Diejenigen Gelehrten, welche bei ihren Versuchen im Dunkeln die gleichen Resultate erhielten wie im Licht, hatten zu ihrer Versuchsanordnung immer umgewandelte Sonnenenergie in grosser Menge hinzugegeben, d. h. Zucker hinzugefügt.

In Gegenwart von viel Zucker ist eine Reduktion der Nitrates auch ohne Licht naheliegend, da z. B. die Intra-Molekularatmung die nötige Energie liefern kann. Ich habe experimentell nachgewiesen, dass z. B. Kaliumnitrat in Gegenwart von viel Zucker auch ohne Licht durch aktiven Sauerstoff bis zu Ammoniak reduziert werden kann. Andererseits glaube ich, dass fast alle Dunkelversuche an dem Fehler leiden, dass nicht wirklich absolut lichtdichte, photographische Dunkelkammern verwendet worden sind.

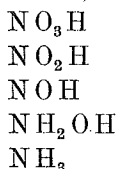
Immerhin ist von botanischer Seite fast einstimmig festgestellt worden, dass das Licht einen bedeutenden Einfluss auf die Nitrat-Assimilation ausübt. Laurent und Marchall haben dann noch gezeigt, dass speziell die blauen, violetten und ultravioletten Strahlen bei der Nitrat-Verarbeitung grüner Pflanzen besonders wirksam sind.

Während also von botanischer Seite in dieser Frage viel geleistet wurde, blieb diese überaus wichtige biologische Frage von chemischer Seite fast unberührt liegen. Es wurden zwar einige Hypothesen aufgestellt, aber keine experimentell ausgearbeitet. Am meisten hat noch die Annahme, dass die Blausäure als erstes Stickstoff-Assimilationsprodukt aufzufassen ist, Anklang gefunden. Es konnte aber auf chemischem Wege nicht experimentell gezeigt werden, wie die Blausäure aus den Nitraten in den grünen Pflanzenzellen gebildet werden könnte. Ferner nahm man fast allgemein an, dass die Nitrates in den grünen Pflanzenzellen erst bis zu Ammoniak reduziert werden müssen und erst diese Stickstoff-Wasserstoff-Verbindung an dem Eiweissaufbau aktiv teilnehme.

Dieser Ansicht trat ich vor zwei Jahren, als ich mit meinen experimentellen Arbeiten über Nitrat- und Nitrit-Assimilation begann, entgegen. Ich basierte meine Arbeit auf dem Grundgedanken, es müsse die Nitrosylgruppe  $\text{NOH}$  bezw.  $\text{>N} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{H} \end{array}$  in physiologisch chemischer Hinsicht eine ähnlich wichtige Rolle spielen, wie die ihr verwandte Kohlenstoffgruppe, d. i. die Aldehydgruppe  $\cdot\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{H} \end{array}$ , denn beide Reste verfügen über eine überaus grosse Reaktionsfähigkeit.

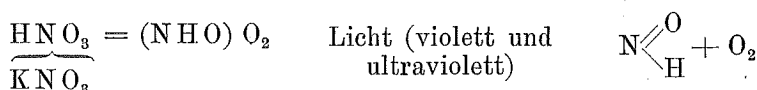
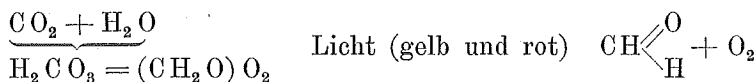
Ferner schloss ich mich der Schimperschen Anschauung an, dass die Nitrat- und Nitrit-Assimilation ein lichtchemischer Prozess sei.

Betrachtet man die Reduktionsstufen der Salpetersäure, so sieht man, dass im Nitroxyl bzw. im Dioxyammoniak eine Verbindung als Zwischenglied auftritt, die amphoteren Charakter zeigt.



Mit meinem Mitarbeiter Erwin Mayer konnte ich nun die Tatsache realisieren, dass aus Nitraten durch die Einwirkung des Tageslichtes zunächst Nitrite und dann Nitrosyl ( $\text{N} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{smallmatrix}$ ) gebildet wird.

Ist bei dieser Lichtreduktion gleichzeitig ein aliphatischer Alkohol oder ein aliphatischer Aldehyd zugegen, so bilden sich die entsprechenden Hydroxamsäuren, so z. B. aus Formaldehyd, Kaliumnitrat und Licht die Formhydroxamsäure. Die Nitrosylgruppe NOH bildet sich also aus dem Nitrat oder aus der Salpetersäure durch Abspaltung von einem Molekül Sauerstoff, ein lichtchemischer Prozess, der der Kohlensäure-Assimilation sehr ähnlich sieht.



Aus dieser Analogie ergibt sich gleichzeitig die weise Ausnützung der Energie des gesamten Sonnenspektrums für die grüne Pflanzenzelle.

Da es bis jetzt noch nicht gelungen ist, Kohlensäure durch die Strahlen des Sonnenlichtes ausserhalb des Pflanzenkörpers bis zu Formaldehyd zu reduzieren, so verwandten wir für unsere Lichtversuche an Stelle der Kohlensäure Formaldehyd.

Es wurde zu diesem Zwecke Salpeter oder besser Kaliumnitrit in gewöhnlichem käuflichem Formaldehyd gelöst und die Lösung in Glaskolben am Tageslicht insoliert. Die Kolben waren mit Korkstöpseln verschlossen, durch welche zweimal nach abwärts gebogene Kapillarröhrchen gingen. Die im Licht gebildete Formhydroxamsäure konnte mit Hilfe der Eisenreaktion (violettrottes Eisensalz) leicht nachgewiesen werden. Nach mehreren Monaten waren jedoch sowohl

Formhydroxamsäure als auch Nitrat und Nitrit durch Reaktion nicht mehr nachweisbar.

Die klare Lösung wurde nun auf das Schicksal des Stickstoffes genauer untersucht, und da konnten wir durch die Analyse des bei der Belichtung ununterbrochen entweichenden Gases zunächst nachweisen, dass ein grosser Teil derselben in Form von Stickoxydul entwichen sein musste. Ein Teil des Nitrat-Stickstoffes war in Ammoniak, ein Teil in Methylamin übergegangen, wie wir durch Reaktionen scharf nachgewiesen haben. Es mussten aber ausserdem noch Stickstoffverbindungen vorhanden sein, die den Stickstoff im Kern gebunden enthalten, denn der Abdampfrückstand der belichteten Lösung gab deutlich die Fichtenspahn-Reaktion, die auf einen Pyrrolring schliessen liess.

Beim Abdampfen der mit Salzsäure schwach angesäuerten belichteten Nitrit-Formaldehydlösungen resultierte ein gelbbrauner Rückstand, der in wenig verdünnter Natronlauge gelöst und ausgeäthert an den Äther einen stickstoffhaltigen Körper abgab, der die bekannten Alkaloid-Reaktionen zeigte. Der gesamte Rückstand wurde nun direkt, d. h. ohne vorhergehendes Ausäthern, mit wenig Kalziumoxyd trocken destilliert. Es ging zunächst mit dem Wasserdampf ein nach Pyridin riechendes, flüchtiges Öl über, später destillierten gelbbraune Öltröpfchen, die einen penetranten Geruch nach Tabakslauge verbreiteten. Die gelbbraunen Öltröpfchen reagierten stark alkalisch und lösten sich in verdünnter Salzsäure leicht auf. Die Lösung zeigte wiederum alle bekannten Alkaloid-Reaktionen. Es wurde ferner ein geringer Teil des obigen Destillates in glyzerinhaltigem Wasser gelöst und die hellgelbe Lösung Fröschen subcutan eingespritzt. Es traten schon nach wenigen Minuten tetanusartige Krämpfe auf, die auf Nikotin ähnliche Alkaloide schliessen liessen. Damit war die Tatsache realisiert, dass im Sonnenlicht aus dem anorganischen Salpeterstickstoff in Gegenwart des Reduktionsproduktes der Kohlensäure, d. i. dem Formaldehyd, komplizierte stickstoffhaltige Verbindungen entstehen, die dem Alkaloid-Nikotin sehr ähnlich sind.

Diese Arbeit ist wiederum von chemischer Seite ein Beitrag, dass die Nitrat- und Nitrit-Assimilation ein lichtchemischer Prozess ist.

---