

# Ueber pflanzliche Oxydationsfermente, insbesondere in *Phytolacca decandra* L.

Von

**Eduard Schär** in Strassburg.

---

Mehr und mehr hat sich in physiologischen Kreisen die Ueberzeugung festgesetzt, dass die biologisch-chemischen Vorgänge in der Pflanzen- und Tierwelt, trotz scheinbar bestehender diametraler Gegensätze, in manchen Punkten die grössten Analogien aufweisen; so namentlich in jenen mit dem Sauerstoff in nächster Beziehung stehenden wichtigen Prozessen, welche in neuerer Zeit als pflanzliche und tierische Atmung nebeneinander gestellt worden sind. Hinwieder liegt einer der bedeutsamsten Unterschiede zwischen pflanzlichem und tierischem Chemismus — falls wir nur die höhern Tiere berücksichtigen, — in der Thatsache, dass von den beiden so charakteristischen, aber in ihren Derivaten nicht immer ganz unähnlichen Substanzen Chlorophyll und Blutfarbstoff die erstere ebenso energische Reduktionsvorgänge vollziehen hilft, wie die letztere intensive Oxydationserscheinungen einleitet. Mit diesen letzteren, denen eine ebenso grosse Bedeutung in der Keimung und dem spätern Leben der Pflanzen, wie in dem Gewebe-Stoffwechsel der Tiere zukommt, sind u. a. auch die immer noch rätselhaften Wirkungen einer höchst eigentümlichen Klasse eiweissartiger Stoffe verknüpft, welche seit längerer Zeit als typische Repräsentanten sog. katalytischer Wirkungen unter der Bezeichnung „Enzyme“ oder „nicht organisirte Fermente“ bekannt und in zahlreichen pflanzlichen und tierischen Geweben verbreitet sind. Einer Anzahl derselben kommt neben besonderen, meist diastatischen oder hydrolytischen Wirkungen, oder auch ohne dieselben, in mehr oder weniger ausgeprägter Weise die Fähigkeit zu, bei freiem oder gebundenem Sauerstoff gewisse Zustandsveränderungen

zu bewirken, welche dessen chemische Energie erhöhen, und so Oxydationswirkungen herbeizuführen, welche bei Gegenwart von Sauerstoff und Abwesenheit jener Enzyme ausbleiben würden. Man hat für fermentartige Substanzen dieser Art, welche seit geraumer Zeit beobachtet sind, die Benennung „Oxydationsfermente“ vorgeschlagen und diese Bezeichnung mag auch für die nachstehenden gedrängt gehaltenen Mitteilungen, die von diesen Stoffen handeln sollen, benützt werden. Der Zweck derselben ist zunächst die Hinweisung auf einige wichtigere, die Oxydationsfermente betreffende ältere und neuere Arbeiten und im weiteren die Darlegung einer Reihe von Beobachtungen über eine unlängst aufgefundene, dieser Kategorie von Fermenten angehörige Substanz von relativ intensiver Wirksamkeit.

Die ersten bemerkenswerteren Nachrichten über organische Stoffe lebender pflanzlicher Gewebe, welche in ähnlicher Art wie etwa Platinmohr — und, wie damals bei allen sog. katalytischen oder Kontakt-Wirkungen angenommen wurde, ohne materielle Veränderung der Substanz — Oxydationswirkungen besonderer Art vermitteln, gehen in die erste Hälfte unseres Jahrhunderts zurück. Hier sind u. a. namentlich zu nennen die Angaben von Blanche und Taddei<sup>1)</sup> über die Bläuung, welche gelöstes Guajakharz erleidet, wenn solche Lösung auf angeschnittene Knollen und Wurzeln gewisser Pflanzen, wie z. B. der Kartoffel, des Löwenzahns oder der Herbstzeitlose gebracht wird; ferner die Beobachtungen van der Broeks<sup>2)</sup>, über die Färbung, welche zahlreiche Pflanzenorgane durch eine Lösung von Guajak in Alkohol annehmen.

Die ersten Mitteilungen, in denen eine befriedigende chemische Erklärung der schon bekannten Erscheinungen gesucht und in der Hauptsache auch gefunden wurde, sind diejenigen des bekannten Basler Chemikers Christian Friedr. Schönbein (geb. 1799, † 1868), welcher während eines Zeitraumes von über 20 Jahren Hand in Hand mit seinen Untersuchungen über Sauerstoff und Ozon Beobachtungen über chemische Eigenschaften und Wirkungen von Enzymen sowie von „organisierten Fermenten“ anstellte und

---

<sup>1)</sup> Diese Beobachtungen schliessen sich an Untersuchungen über Klebersubstanz und andere Pflanzenstoffe im Interesse der Nahrungsmittelkunde an.

<sup>2)</sup> Es war nicht möglich, in der Litteratur die Originalmitteilung behufs näherer Durchsicht und Citation aufzufinden.

noch in einer posthumen Abhandlung sich über „das Wasserstoff-superoxyd als Mittel, die fermentartige Beschaffenheit organischer Materien zu erkennen,“ aussprach. Da die von diesem Chemiker von 1848 bis 1868 über oxydierende fermentartige Materien in Pflanzen mitgeteilten, vielfach noch ungenügend bekannt gewordenen Beobachtungen sowohl für den theoretischen Chemiker, wie für chemisch arbeitende Physiologen von Interesse sind und das Wissenswerteste darstellen, was über die chemischen Wirkungen pflanzlicher Oxydationsfermente bis in die neueste Zeit festgestellt wurde, so erscheint es wohl gerechtfertigt, hier die wichtigsten Schönbein'schen Publikationen, welche dieses Thema behandeln, zu citieren, um so mehr, als später auf einige der Hauptergebnisse seiner Beobachtungen zu verweisen sein wird, welche sich auch durch diejenigen des Verfassers dieses Beitrages bestätigt finden. Die Hauptpunkte der verschiedenen hier in Frage kommenden Arbeiten Schönbein's<sup>1)</sup> lassen sich in Kürze in folgender Weise rekapitulieren:

1. Verschiedene Organe (sowohl Wurzeln, als Blätter, Früchte und Samen) zahlreicher lebender Pflanzen enthalten in ihren Zellen fermentartig wirkende Proteide, denen sie die Eigenschaft verdanken, entweder bei Zerkleinerung und Extraktion unter Luftzutritt ein wässriges Extrakt mit oxydierenden Wirkungen auf Guajakharz etc. zu liefern oder wenigstens auf frische Schmitte aufgetragene Guajakharzlösung intensiv zu bläuen (so z. B. die Wurzeln des Löwenzahns, die Schalen roher Kartoffeln, die Samen der Artischoke).

In den Fällen, in denen zwar Guajaklösung auf dem frisch

---

<sup>1)</sup> I. Ueber einige chemische Wirkungen der Kartoffeln. Poggd. Ann. d. Phys. und Ch. 75,357 (1848); Ber. d. Basler naturf. G. VIII. 13.

II. Ueber die Ursache der Selbstbläuung einiger Pilze. Erdm. J. f. pr. Ch. 67,496; Verh. d. Basl. naturf. G. I. 339. (1855.)

III. Ueber Sauerstoff-Erreger u. S.-Träger in der Pflanzenwelt; Vierordt's Arch. f. phys. Heilkunde. (1856.) p. 1.

IV. Ueber die katalyt. Wirkungen organ. Materien u. deren Verbreitung in der Pflanzen- und Tierwelt. (1863.) Erdm. J. f. pr. Ch. 89,323. — Verh. d. Basl. naturf. G. III. 697.

V. Ueber das Vorkommen des thätigen Sauerstoffs in organ. Materien. Verh. d. Basl. naturf. G. V. 3. — Zschr. f. Biologie. III. 334. (1867.)

VI. Ueber einige chemische Eigenschaften der Pflanzensamen. Verh. d. Basl. naturf. G. V. 22. (1868.)

angeschnittenen Pflanzengewebe gebläut wird, das betreffende Pflanzenorgan aber bei Zerkleinerung mit lufthaltigem Wasser keine oxydierend wirkende Flüssigkeit ergibt, kann der Grund dieser Differenz in dem Umstande liegen, dass das fragliche pflanzliche Zellgewebe gleichzeitig leicht oxydable Körper, wie Gerbsäure u. s. w. enthält, welche den durch die Enzymwirkung gebildeten thätigen Sauerstoff begierig absorbieren, so dass dessen temporäre lockere Verbindung mit einer andern Substanz des Zellinhaltes nicht bestehen kann. Der Gerbsäuregehalt gewisser Gewebe, wie z. B. desjenigen der Aepfel, bedingt auch die bekannte rötlichbraune Verfärbung frischer Schnitte an der Luft durch Bildung eines Gerbsäure-Oxydationsproduktes, obwohl gleichzeitig vorhandenes Guajakharz durch die Thätigkeit vorhandener Oxydationsfermente gleichfalls oxydiert, bezw. gebläut wird.

2. Weder durch die Schönbein'schen Beobachtungen, noch durch neuere Versuche ist endgültig entschieden, ob in den Fällen, wo oxydierend wirkende wässerige Auszüge frischer Pflanzenteile erhältlich sind, der durch Vermittlung eines Oxydationsfermentes gebildete, nach dem genannten Autor „beweglich thätige“ Sauerstoff mit dem Molekül des ozonisierenden Enzyms selbst, oder mit Molekülen anderer Materien (Eiweisskörper oder andere Stoffe?) in lockere Verbindung tritt und die bekannten Oxydationsreaktionen ausübt?

3. Die an sog. selbstbläuenden Pilzen und andern Schwämmen aus den Gattungen *Boletus* und *Agaricus* beobachteten Erscheinungen zeigen, dass bei diesen cryptogamischen Gewächsen Oxydationsfermente sehr verbreitet sind und dass bei den in der Regel zugleich ungenießbaren selbstbläuenden Pilzen neben dem Oxydationsfermente, welches die Ozonisation des mit frischen Bruchflächen in Kontakt tretenden Sauerstoffs bewirkt, eine zweite Substanz harzartiger Natur vorhanden ist, welche sich mit thätigem Sauerstoff in analoger Weise, wie ein gewisser Bestandteil des Guajakharzes zu einer tiefblauen lockeren Verbindung vereinigt. Die Färbung der letztern wird durch gleichzeitig in den Pilzen vorhandene oder durch Oxydation erst gebildete gelbbraune Substanzen etwas modifiziert, so dass bekanntermassen die bei genannten Pilzen nach dem Zerbrechen des Gewebes auftretende Färbung eine grünblaue zu sein pflegt. Von den erwähnten beiden Stoffen lässt sich die

harzähnliche Verbindung mit Alkohol, das Oxydations-Enzym, d. h. der fermentartige, die Bildung des „Pilzblaus“ vermittelnde Körper mit Wasser extrahieren.

4. Die namentlich auch in keimfähigen Samen vorkommenden Oxydationsfermente, zu denen u. a. eines der in der keimenden Gerste enthaltenen diastatisch wirkenden Enzyme zu gehören scheint, stimmen mit anderen analogen Fermentmaterien, denen eine direkt ozonisierende Wirkung auf den Sauerstoff nicht zukommt, wie z. B. dem im menschlichen Speichel oder in frischer Milch vorkommenden oder in Pflanzensamen, wie den Mandeln, enthaltenen Fermenten in drei zuerst von Schönbein beobachteten und seither genügend bekannten Eigenschaften überein. Erstens vermögen dieselben das Wasserstoffsperoxyd zu katalysieren resp. in Wasser und neutralen Sauerstoff zu zerlegen; sodann wirken dieselben in auffälliger Weise als sogen. „Ozonüberträger,“ d. h. sie verleihen der einen im Wasserstoffsperoxyd enthaltenen Sauerstoffhälfte, sowie dem bei der spontanen Oxydation gewisser aether. Oele aufgenommenen Sauerstoff diversen Reagentien gegenüber (so gegen Guajaklösung, angesäuerte Jodkalium-Stärke­lösung) die Eigenschaften ozonisierten Sauerstoffs, und endlich zeichnen sie sich durch eine stark reduzierende Wirkung auf Nitrate aus, welche dabei in erster Linie in Nitrite umgewandelt werden.

5. Die pflanzlichen fermentartigen Materien, welche bei Zerkleinerung der Gewebe mit Wasser unter Luftzutritt den Luft-sauerstoff zu ozonisieren und an andere organische Substanzen zu binden vermögen, verlieren diese Eigenschaft und ebenso die unter 4. (s. o.) angeführten Eigenschaften der Wasserstoffsperoxyd-Katalyse, der Ozonübertragung und der Reduktion von Nitraten theils durch Erhitzung auf Wasserbadtemperatur, theils durch Kontakt mit gelöstem oder gasförmigem Schwefelwasserstoff und Cyanwasserstoff, in letzterem Falle jedoch so, dass die durch die Blausäure verursachte Hemmung jener Fermentthätigkeiten durch Entfernung dieser Cyanverbindung wieder aufgehoben werden kann.

Von dem Verfasser dieses Aufsatzes ist in einer vor wenigen Jahren publizierten Arbeit<sup>1)</sup> eingehender gezeigt worden, in welcher

---

<sup>1)</sup> Ueber die Einwirkungen des Cyanwasserstoffs, des Chloralcyhydrins und des Chloralhydrates auf Enzyme, keimfähige Pflanzensamen und niedere Pilze. Festschrift d. Univ., d. eidg. Polyt. und d. Tierarzneisch. in Zürich

Weise sich sowohl keimende Pflanzensamen als gewisse niedere Pilze zu Cyanwasserstoff, sowie zu einigen andern organischen Stoffen (Chloralhydrat, Chloralcyanhydrin) verhalten und wie die schon vor dem Jahre 1868 von Schönbein beobachtete Beeinflussung der pflanzlichen Keimung durch Blausäure sich aus der hemmenden Wirkung dieser Verbindung auf die Thätigkeit der in den Samen enthaltenen diastatischen Enzyme und Oxydationsfermente ableiten lässt. Ebendasselbst wurde auch darauf hingewiesen, dass die Einwirkungen auf Wasserstoffsperoxyd und die Beeinträchtigung derselben durch Cyanwasserstoff auch einigen giftigen Substanzen zukomme, welche bisher als Toxalbumine bezeichnet wurden, ohne dass deren Beziehungen einerseits zu der Klasse der sog. Albumosen und andererseits zu der Kategorie der Enzyme schon vollkommen klar gelegt wären. Dahin gehören namentlich die beiden im Kobertschen Institute zu Dorpat näher untersuchten Körper Abrin (aus den Samen von *Abrus precatorius* L.), und Ricin (aus denjenigen von *Ricinus communis* L.), sowie das vor einigen Jahren von Power und Cambier<sup>1)</sup> aus der Rinde von *Robinia Pseud-acacia* L. isolierte Toxalbumin, welches in diesem Pflanzenteil zu etwa 1½% neben Cholin und einem indifferenten Globulin getroffen wird und seinen Eigenschaften nach als eine toxische Substanz aus der Gruppe der Albumosen zu betrachten ist. Alle diese drei zu den Proteiden gehörigen Stoffe zeigen wie die von Schönbein signalisierten katalytischen Fermentmaterien und wie das noch zu besprechende Oxydationsferment der *Phytolacca* nicht allein die dauernde Aufhebung des katalytischen Vermögens und der ozonübertragenden Wirkung durch Hitze, sowie die temporäre Aufhebung durch Blausäure, sondern auch die Indifferenz gegen gewisse sog. antiseptische Substanzen wie Phenol und Salicylsäure, welche von mir schon vor Jahren für die Enzyme oder löslichen Fermente nachgewiesen worden ist.<sup>2)</sup>

---

für das Jubil. d. HH. v. Kölliker und v. Nägeli. 1891. p. 125 u. ff. — S. auch Verh. d. schweiz. naturf. Ges. 1892 im Arch. des sc. phys. et nat. III. Serie. T. 28, p. 447. (Novbr. 1892.)

<sup>1)</sup> Pharmaceut. Rundschau, New-York. 1890. Heft 8, p. 29.

<sup>2)</sup> Ueber den Einfluss der Salicylsäure und einiger antiseptischer Mittel auf die Eigenschaften der Fermentmaterien. Journal für praktische Chemie (1875) 12,123.

Ueber das Vorkommen sowohl tierischer, als pflanzlicher Enzyme, die den Charakter von Oxydationsfermenten tragen, sind in neuester Zeit weitere interessante Beobachtungen veröffentlicht worden, welche hier nicht näher besprochen, sondern nur eben angedeutet werden mögen. In erster Linie haben Röhmann und Spitzer<sup>1)</sup> in mehreren Publikationen für den tierischen bezw. menschlichen Organismus die Existenz und Thätigkeit fermentartiger Körper nachgewiesen, welche verschiedene physiologisch nicht unwichtige Oxydationswirkungen vermitteln und auch ausserhalb des lebenden Körpers charakteristische Oxydationen auszuüben vermögen, so dass namentlich die Bildung gewisser aus aromatischen Derivaten entstehender Farbstoffe zum Nachweise derartiger Oxydationsfermente verwendbar ist.

Sodann hat Bertrand<sup>2)</sup> in einer sehr bemerkenswerten Studie auf ein verschiedene Oxydationsprozesse energisch vermittelndes Enzym, die sog. Laccase aufmerksam gemacht, welche in asiatischen Species von *Rhus*, den sog. Lackbäumen, die sehr rasche und intensive Verfärbung des ursprünglich hellen milchsaftartigen Sekretes herbeiführt, nach den Versuchen des genannten Autors aber eine relativ grosse Verbreitung in der Pflanzenwelt aufzuweisen scheint. Dieses Oxydationsferment ist möglicher Weise in verschiedenen Pflanzen in Form verschiedener, wenn auch sehr nahe miteinander verwandter Substanzen vorhanden und steht wahrscheinlich in gewissen Beziehungen zu den schon erwähnten, von Schönbein in zahlreichen Pflanzenorganen nachgewiesenen ozonisierenden Fermentmateriaien.

An diese neueren Erfahrungen mögen sich die nachstehenden Mittheilungen über die mit dem *Phytolacca*-Fermente vorgenommenen Beobachtungen anschliessen, wobei die Bemerkung vorausgeschickt werden muss, dass die anzuführenden Versuche nicht mit einem in reinem Zustande isolierten Fermente, sondern mit den Glycerinlösungen desselben ausgeführt wurden, in welche das in Glycerin zweifellos sehr lösliche oxydierende und katalysierende Enzym bei der Extraktion der Pflanzenteile mit der genannten

---

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. (1895), p. 567; s. a. Pflügers Archiv f. d. ges. Physiologie. Bd. 60.

<sup>2)</sup> Bull. de la soc. chim. Paris 11 (1894), p. 717 und Compt. rend. T. 120 (1895), p. 226.

Flüssigkeit übergeht. Eine Abscheidung der eiweissartigen Fermentmaterie nach einer der bis jetzt üblichen Fällungsmethoden ist bis jetzt nicht gelungen; höchstens konnte eine relative Reinigung derselben, d. h. eine Abtrennung verschiedener aus dem Pflanzengewebe nebenbei ausgezogener krystallisierbarer Stoffe durch Dialyse bewerkstelligt werden. Manche Eigenschaften des neu beobachteten Oxydationsfermentes werden deshalb erst dann eruiert werden können, wenn eine befriedigende Isolierungsmethode aufgefunden sein wird. Die für unsern Gegenstand in Frage kommenden Eigenschaften des Oxydationsfermentes werden jedoch durch die in besagten Glycerinlösungen mit vorhandenen fremden Stoffe ebenso wenig gestört (wenn auch möglicherweise in der einen oder andern Richtung leicht modifiziert), als dies bei Glycerinextrakten des Malzes, der Abrus-Samen u. s. w. der Fall zu sein scheint; ja, es ist nicht undenkbar, dass bei der komplizierten Zusammensetzung, welche solchen Fermentmateriaen als Proteinabkömmlingen eigen ist, verschiedene Darstellungsmethoden ungeahnter Weise tiefer gehende Veränderungen bedingen und damit grössere Abweichungen von dem normalen Verhalten der unveränderten reinen Substanz veranlassen, als manche in die Fermentlösungen übergegangene und als Verunreinigung zu betrachtende Begleitstoffe.

Die erste Veranlassung, in der *Phytolacca decandra* L., einer in Amerika einheimischen, im südlichen Europa verbreiteten Pflanze <sup>1)</sup>, ein oxydierend wirkendes Enzym zu vermuten, wurde durch eine gelegentlich in der Litteratur aufgefundene, nicht weiter belegte Notiz gegeben, nach welcher den Blättern dieser Pflanze in frischem Zustande die Eigenschaft der Phosphorescenz im Dunkeln zukommen sollte, eine Erscheinung, welche mir, nach Analogie der bekannten Vorkommnisse im Tierreiche, auf intensivere Oxydationsvorgänge in der lebenden Substanz hinzuweisen schien, wie man denn, namentlich seit den interessanten Untersuchungen von Radziszewski in Lemberg, längst weiss, dass gewisse organische

---

<sup>1)</sup> Bekanntlich wird der Farbstoff der Beeren in verschiedenen Ländern als Surrogat für Weinfarbstoff verwertet; derselbe zeigt interessante chemische Verhältnisse (s. u. a. darüber: Hilger und Mai, Forschungsberichte über Lebensmittel etc. München. Bd. II, 343). Gleichzeitig dient die Pflanze in Form ihrer Wurzel in den Vereinigten Staaten als Medikament von alterativer Wirkung, und auch die getrockneten Beeren (Pockeberreries) finden Verwendung als laxatives und emetisches Arzneimittel.



Verbindungen in Gegenwart alkalischer Stoffe sich unter schwächerer oder stärkerer Licht-Emission spontan oxydieren.

Weder die Beobachtung an der lebenden Pflanze, noch diejenige an frisch eingesammelten Blättern bestätigte die fragliche Angabe, was nach meiner Ansicht noch keineswegs als ein absoluter Beweis für die Unrichtigkeit derselben gelten kann, da möglicherweise Tages- und Jahreszeit der Beobachtung von Bedeutung für das Gelingen des Versuches sein könnten. Immerhin vermochte das negative Ergebnis nicht vollkommen von weiteren Experimenten abzuschrecken; sondern es schien ratsam, sich durch Extraktionsversuche mit der frischen Pflanze zu überzeugen, ob überhaupt von der Gegenwart einer ozonisierenden und zugleich katalysierenden Fermentmaterie die Rede sein könne.

Als Material diente die durch die Gefälligkeit des Herrn Professor G. Mariani in Locarno gesammelte Pflanze, welche an einigen Stellen in der Nähe dieser Ortschaft wildwachsend in üppiger Entwicklung getroffen wird. Die frisch erhaltenen Blätter, Blüten und Wurzeln wurden gesondert mit einer zur Extraktion genügenden, immerhin möglichst klein bemessenen Menge eines mit höchstens 5—10% Wasser verdünnten chemisch reinen Glycerins einige Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur maceriert und sodann das Glycerinextrakt durch Filtration von den zerkleinerten Pflanzenteilen abgetrennt. Schon die Vorversuche zeigten, dass unter diesen Umständen in das Glycerin eine Fermentmaterie aus der Klasse der sog. Oxydationsfermente übergeht, welche mehrere der weiter oben erwähnten chemischen Wirkungen sehr energisch ausübt; dieses Ferment scheint, so weit es sich um die bisher nur in den Monaten Juni und Juli beobachtete Pflanze handelt, in relativ reichlichster Menge in den Blättern, in merklich geringerer Menge in der Wurzel und am wenigsten in den Blüten vertreten zu sein. Während das Glycerin-Blätterextrakt olivenbraune Färbung zeigt, ist das Wurzelextrakt hell strohgelb und das Blütenextrakt hell grünlichgelb gefärbt. Letzteres wurde des geringen Fermentgehaltes wegen bei den Versuchen nicht verwendet, sondern vielmehr ein durch die etwas hellere Farbe sich empfehlendes Gemenge des Blätter- und Wurzelextraktes benützt; zu einigen Versuchsreihen diente auch ersteres allein. Es bewährte sich auch in diesem Falle von neuem die Anwendung des reinen Glycerins als Lösungsmittel, nicht allein

weil dasselbe manche eiweissartige Substanzen, wie gerade Enzyme, leicht löst, ohne dieselben zu verändern, sondern besonders auch deshalb, weil diese Flüssigkeit, als zu den Alkoholen gehörend, in auffallender Weise konservierend auf die gelösten organischen Stoffe wirkt, wie daraus zur Genüge hervorgeht, dass das Ferment in der Glycerinlösung hinreichend haltbar ist, um nach reichlich 1½jähriger Aufbewahrung kaum etwas an seinem Effekte einzubüssen.

Die mit den Glycerinlösungen des *Phytolaccafermentes* angestellten Beobachtungen lassen sich behufs leichterer Uebersicht in folgenden vier Hauptabschnitten zusammenfassen, wobei der Kürze halber nur ausnahmsweise auf eine nähere Beschreibung der einzelnen Versuche eingetreten werden soll.

### I. Katalytische Wirkung auf Wasserstoffsperoxyd.

Werden die Fermentlösungen mit mehr oder weniger verdünnten Lösungen des Superoxydes zusammengebracht, welche 1 bis 5 Procente desselben enthalten und möglichst frei von den in den Handelspräparaten meist noch in kleinen Mengen vorhandenen Mineralsäuren ( $\text{SO}_4\text{H}_2$  oder  $\text{HCl}$ ) sind, so tritt nach kurzer Frist die Zerlegung des Superoxydes unter deutlicher Entwicklung neutralen Sauerstoffes ein, so dass bei Kontakt einer bestimmten Menge des Fermentes mit einer nicht zu gross bemessenen Quantität Superoxydlösung nach einiger Zeit die Hauptmenge des Superoxydes verschwunden, d. h. in Wasser und gewöhnlichen Sauerstoff zersetzt ist und nur noch mit empfindlicheren Reaktionen nachgewiesen werden kann. Die katalysierende Wirkung gewinnt, wie in andern Fällen, so auch hier an Deutlichkeit und Energie, wenn die fermenthaltige Mischung auf Digestionstemperatur von  $25^\circ$ — $35^\circ$  gebracht wird, wobei eine Veränderung des Fermentes noch keineswegs eintritt.

Es soll gleich hier, weil auch für die Versuche der folgenden Abschnitte gültig, auf die eigentümliche Erscheinung hingewiesen werden, dass die in *Phytolacca* vorkommende Fermentmaterie insofern eine exceptionelle Stellung einzunehmen scheint, als dieselbe, abweichend von den wichtigeren bis jetzt bekannten pflanzlichen und tierischen Fermenten, ohne tiefere Veränderung und ohne direkte Aufhebung der charakteristischen Fermentwirkung

in alkoholische Lösung überzugehen vermag und in solcher Lösung auch während geraumer Zeit ihre Eigenschaften beibehält. Die klarfiltrierten Glycerinlösungen lassen sich, selbst wenn dieselben zuvor mit etwas Wasser verdünnt worden sind, mit erheblichen Mengen starken Alkohols vermischen, ohne dass ein Niederschlag oder auch nur eine erhebliche Trübung<sup>1)</sup> entsteht. Wird beispielsweise die Glycerinlösung mit dem gleichen oder auch doppelten Volum Alkohols versetzt und bei allfällig eintretender leichter Trübung (s. unten Anmerkung 1) filtriert, so erhält man eine fermenthaltige Glycerin-Alkohollösung, welche in gleicher Weise wirkt, wie eine gleichverdünnte reine Glycerinlösung oder auch eine Glycerinlösung, die mit grössern Mengen Wassers verdünnt wurde. Allerdings ist diese Uebereinstimmung in den Wirkungen nur dann wahrzunehmen, wenn die alkoholische Fermentlösung zu solchen Versuchen dient, in denen dieselbe mit grösseren Mengen wässriger Flüssigkeiten zusammengebracht wird. Es vermag nämlich überschüssiger Alkohol, wenn er auch ohne direkte verändernde Wirkung oder vielleicht wahrscheinlicher nur von sehr langsam eintretendem Einflusse zu sein scheint, doch eine gewisse Hemmungswirkung auszuüben, die aber wegfällt, sobald die alkoholische Lösung mit Wasser so verdünnt wird, dass die Mischung nur noch einen ganz geringen Prozentgehalt an Alkohol führt.

Wie bei der katalytischen Wirkung, welche andere Enzyme, z. B. das diastatische Ferment des Malzauszuges oder dasjenige des Speichels, auf Wasserstoffsperoxyd ausüben, ist auch bei dem *Phytolaccaferment* die vollständige Aufhebung dieser Wirkung durch Erwärmung der Fermentlösungen auf ca. 100°, sowie die bedingte, d. h. temporäre Hemmung durch Zusatz auch nur kleiner Mengen von wässrigem Cyanwasserstoff zu konstatieren; wird in letzterem Falle die zugesetzte Blausäure, die schon in Mengen, welche weniger als 1 Promille der Fermentlösungen entsprechen, die katalytische Wirkung in auffälligster Weise hemmt, wenn auch nicht vollkommen aufhebt, aus der Fermentlösung durch Verdampfung

<sup>1)</sup> Die zuweilen auftretende Trübung wird durch Abscheidung kleiner Mengen von Pflanzenschleim verursacht, welcher letzterer allerdings durch eine in ähnlichen Fällen häufig bemerkte Oberflächenwirkung etwas Ferment mit ausschleidet und festhält, so dass nach Abtrennung der trübenden Materie von der Fermentlösung die letztere etwas schwächere Wirkungen in den zu erwähnenden Richtungen ausübt.

unter Zuhülfenahme grösserer Oberflächenverteilung, sowie eines indifferenten Luftstroms wieder entfernt, so wird auch das katalytische Vermögen regeneriert. Allerdings lässt sich die ursprüngliche Intensität der Zerlegung des Superoxydes nicht mehr ganz erreichen, da es selbstverständlich, ohne Massnahmen, welche das Ferment selbst schädigen, nicht gelingt, die Flüssigkeit vollständig von Cyanwasserstoff zu befreien.

## II. Ozonübertragende Wirkung.

Besondere Energie entfaltet das Phytolaccaferment bezüglich der Eigenschaft, den locker gebundenen Sauerstoff des Wasserstoffsuperoxyds, sowie der in insulierten äther. Oelen sich bildenden superoxydähnlichen Verbindung mit dem Charakter ozonisierten Sauerstoffs auf bestimmte Bestandteile des Guajakharzes<sup>1)</sup> zu übertragen und so die Bildung des sog. Guajakblaus zu veranlassen.

Die betreffenden Reaktionen können in zweierlei Art beobachtet werden, wenn es sich um ozonartige Wirkung des Wasserstoffsuperoxydes handelt, welche Verbindung bekanntlich (zum Unterschiede von Mangan- oder Bleisuperoxyd) für sich allein unter keinen Umständen Guajakharzlösung verändert. Entweder wird die Superoxydlösung einer bestimmten Wassermenge zugesetzt, diese Mischung mit wenig 1- bis 2-prozentiger Guajak tinktur (alkoholische Guajakharzlösung) bis zur starken weisslichen Opalescenz versetzt und hernach eine kleine Menge der Fermentlösung beigefügt, oder aber die Guajaklösung bis zu eben bemerkbar werdender leichter Trübung mit einer stark verdünnten wässrigen Superoxydlösung gemischt und zuletzt etwas Fermentlösung zugesetzt. In ersterem Falle entsteht nach wenigen Minuten, bei etwas stärkeren Konzentrationen sogleich eine mehr oder weniger intensiv blaue undurchsichtige Mischung<sup>2)</sup>, im letzteren dagegen eine durchsichtig blaue Flüssigkeit.

<sup>1)</sup> Dass nur der auf irgend eine Weise allotropisierte, die Eigenschaften des Ozons annehmende Sauerstoff bei Kontakt mit Guajakharzlösung eine dem „Pilzblau“ nicht ganz unähnliche, tiefblau gefärbte, wenig stabile Verbindung bezeugt, ist in m. unlängst erschienenen Abhandlung über das Guajakharz als Reagens (Forschungsber. über Lebensmittel, forense Chemie und Pharmakognosie. München. Jahrg. 1896. Hft. 1) des Näheren dargelegt.

<sup>2)</sup> Dieselbe lässt sich selbstredend durch Zusatz von Alkohol klären und verrät sodann, über weissen Flächen betrachtet, auch die kleinsten Mengen gebildeten Guajakblaus.

In analoger Weise lässt sich die durch das Ferment bethätigte ozonisierende Wirkung auf den locker gebundenen Sauerstoff insolierter äther. Oele illustrieren, wenn kleine Mengen eines einmal insolierten und infolge der Lichtwirkung mit Sauerstoff beladenen Terpentins in Guajaktinktur gelöst und hernach einige Tropfen der Fermentlösung zugefügt werden. An Stelle des reinen Terpentins lässt sich mit Vorteil auch die an anderer Stelle (l. s. c.) angeführte sog. Hünefeld'sche Lösung<sup>1)</sup> verwenden, welche mit der Guajaklösung in beliebigen Verhältnissen mischbar ist.

Da, wie bereits oben bemerkt, durch überschüssig vorhandenen Alkohol die Fermentwirkungen oft erheblich verlangsamt werden, so empfiehlt es sich, bei Beobachtung der Reaktion unter Ausschluss wässriger Lösungen, in der Weise eine Zonenreaktion hervorzurufen, dass die mit etwas Wasserstoffsperoxyd vermischte oder aber mit Hünefeld'scher Terpentinsmischung versetzte Guajaklösung auf etwas Fermentlösung, die mit gleichviel Glycerin verdünnt worden ist, aufgeschichtet wird. Es findet dann allmähliche Diffusion aus der einen Schicht in die andere statt und eine bald sich ausbildende tiefblaue Zone bezeichnet die Stelle, wo Ferment, Superoxyd und Guajakharz bei Anwesenheit relativ kleinerer Alkoholmengen auf einander einwirken.

Im Uebrigen mag noch betont werden, dass die *Phytolacca*-Fermentlösung infolge der specifischen Energie in der Zerlegung des Wasserstoffsperoxyds und der Ozonisierung des abgespaltenen Sauerstoffs (bei Gegenwart oxydabler Substanz) zugleich zu äusserst empfindlichen Reaktionen auf kleinste Mengen  $H_2O_2$  verwendet werden kann; die oben beschriebenen Erscheinungen lassen sich schon mit Milligrammbruchteilen des Superoxydes hervorrufen, so dass beispielsweise Lösungen, welche nur ein Millionstel desselben

---

<sup>1)</sup> Die Hünefeld'sche Lösung, die s. Z. behufs Anstellung von Reaktionen auf Blutfarbstoff (s. die citierte Abhandlung über Guajakharz) vorgeschlagen wurde, besteht aus sog. „ozonisiertem“, bezw. insoliertem Terpentinöl, Alkohol, Essigsäure und kleinen Mengen Wasser. Es mag bei dieser Gelegenheit daran erinnert werden, dass ein Terpentinöl, welches einige Tage am Sonnenlicht gestanden und dabei eine gewisse Menge „beweglich thätigen“ Sauerstoff aufgenommen hat, beliebig lange im zerstreuten Tageslicht oder selbst im Dunkeln aufbewahrt werden kann, ohne die Fähigkeit, bei Gegenwart gewisser Fermente oder anderer „Ozonüberträger“ Guajaklösung zu bläuen, gänzlich zu verlieren.

enthalten, dessen Gegenwart noch in der erwähnten Weise manifestieren. Es kann deshalb dieses Ferment ohne weiteres dem im Malzauszuge enthaltenen diastatischen Enzym an die Seite gestellt werden, dessen Lösung in Form jenes Auszuges von Schönbein stets, in Verbindung mit Guajaklösung, als eines der schärfsten Reagentien auf Wasserstoffsperoxyd, sowie auf den von äther. Oelen in Superoxyd-Bindung aufgenommenen Sauerstoff betrachtet wurde.

Was über die einfache katalytische Wirkung auf Wasserstoffsperoxyd hinsichtlich ihrer Aufhebung oder Hemmung durch Erwärmung auf Siedetemperatur oder Blausäurezusatz bemerkt worden ist, kann hier bei der sog. ozonübertragenden Wirkung ohne weitere Darlegungen wiederholt werden; es verhält sich auch in dieser Beziehung die Phytolaccaferment-Lösung dem Malzauszuge, sowie der Lösung der Enzyme des Speichels analog.

### III. Ozonisierende Wirkungen auf atmosphärischen Sauerstoff.

Das Vorhandensein eines Oxydationsfermentes in *Phytolacca decandra* ergibt sich in erster Linie aus der energisch bläuenden Wirkung, welche sich beobachten lässt, wenn die frische Wurzel der blühenden Pflanze auf Querschnittflächen mit einer weingeistigen Guajakharzlösung (oder auch mit einer Lösung in wässrigem Chloralhydrat) bestrichen wird. Die hier sehr rasch auftretende Blaufärbung ist noch intensiver, als sie bei manchen Pflanzensamen, oder etwa bei Schnitten durch rohe Kartoffeln oder Früchte, wie Aepfel, Birnen etc. bemerkt wird. Ja, es behalten die Scheiben der Wurzel, nachdem sie mit Glycerin extrahiert und nach Abtrennung von dieser Flüssigkeit nahezu 2 Jahre lang in einer lose verschlossenen Flasche aufbewahrt worden sind, die besagte Eigenschaft immer noch in deutlichem, wenn auch selbstverständlich sehr abgeschwächtem Grade, zum Beweise, dass die von Glycerin nicht extrahierten Residua des in dem Gewebe vorhandenen Fermentkörpers unter dem konservierenden Einflusse des Glycerins ebenso lange haltbar bleiben, wie die Fermentlösungen selbst. Diese letzteren nun vermögen unter allen Umständen, unter denen atmosphärische Luft und mit derselben Sauerstoff Zutritt hat, direkt eine Bläuung gelösten Guajakharzes zu bewirken. Da sowohl Glycerin, als Weingeist, als Wasser entweder unter gewöhnlichen Bedingungen Luft enthalten oder bei ihrer Verwendung als Extraktions-

und Lösungsmittel solche aufnehmen, so ist es nicht rätselhaft, dass die Fermentlösung, mit Wasser und Guajakharzlösung versetzt, nach einiger Zeit eine Bläuung bewirkt, welche bei grösserem Luftgehalt der Lösungen schon dann eintritt, wenn z. B. die mit etwas Wasser verdünnte Guajaktinktur auf etwas Fermentlösung geschichtet und sodann die Berührungszone beobachtet wird. Mischt man dagegen eine möglichst luftfrei gehaltene Fermentlösung mit Wasser, welches durch längeres Sieden luftfrei gemacht wurde, und mit luftfreier Guajaklösung, so tritt eine deutliche Bläuung erst ein, wenn durch Schütteln mit überstehender Luft der in derselben enthaltene Sauerstoff mit der Flüssigkeit in innigeren Kontakt gebracht wird.

Von der Bläuung, welche unter analogen Bedingungen in einer wasserstoffsperoxyd-haltigen Mischung entsteht, unterscheidet sich die hier in Rede stehende Reaktion namentlich dadurch, dass erstere in sehr viel kürzerer Zeit hervorgerufen wird und auch in vollkommen luftfreien Flüssigkeiten eintritt; in der That wird eine Mischung von Fermentlösung, Wasser und Guajakharzlösung, welche durch kurzes Schütteln mit überstehender Luft eine merklich blaue Färbung angenommen hat, fast augenblicklich sehr viel tiefer blau gefärbt, sobald auch nur ganz kleine Mengen Wasserstoffsperoxyd beigelegt werden. Es ist deshalb auch keineswegs schwierig, sich bei etwaiger Verwendung des *Phytolacca*-auszuges zur Reaktion auf Wasserstoffsperoxyd durch einfache Kontrollversuche vor Täuschung zu schützen.

Es mag übrigens an dieser Stelle die Notiz eingeschoben werden, dass nicht selten die Guajakharzlösung, wenn unter bestimmten Bedingungen aufbewahrt, kleinere Mengen von Superoxyd enthalten kann, da fast alle alkoholischen Harzlösungen selbst in zerstreutem Tageslicht und bei minimem Luftzutritt langsam etwas Wasserstoffsperoxyd zu bilden vermögen. Eine derartige Guajak-Tinktur wird selbstverständlich bei Mischung mit Wasser und Zusatz einer „ozonübertragenden“ Substanz sofort gebläut werden und es darf deshalb zu subtileren Reaktionen entweder nur eine frisch bereitete Guajakharzlösung oder eine solche benützt werden, welche, mit überschüssigem Wasser zur milchigen Flüssigkeit gemischt, durch Zusatz einiger Tropfen von Malzauszug, Blutlösung oder sehr verdünnter Eisenvitriol-Lösung keine Bläuung

annimmt. Die angedeutete Fehlerquelle würde vermieden, wenn man bei den fraglichen Versuchen statt alkoholischer oder alkoholisch-ätherischer Guajakharzlösung eine Lösung des Harzes in Chloroform verwendete, da nach meinen bisherigen Erfahrungen in einer solchen Lösung die Superoxydbildung ausbleibt. Wird eine mit Wasser verdünnte Fermentlösung mit einer kleinen Menge solcher Guajak-Chloroformlösung geschüttelt, so tritt bald merkliche Bläuung der sich abscheidenden Harzlösung ein, welche Bläuung sofort an Intensität zunimmt, wenn das Schütteln nach Zusatz geringer Mengen von Wasserstoffsuperoxyd oder Hünefeld'scher Lösung wiederholt wird.

Es drängt sich die Frage auf, ob die direkten Ozonwirkungen, welche die Lösungen des Phytolacca-Oxydationsfermentes bei Gegenwart freien Sauerstoffs auf Guajakharz ausüben, nicht in ähnlicher Weise, wie bei den oben erwähnten Beobachtungen Schönbein's, damit zusammenhängen, dass das in dem Gewebe der frischen Pflanze enthaltene Enzym Sauerstoff ozonisiert und dieser modifizierte Sauerstoff unmittelbar (bei Extraktion der zerkleinerten Pflanzenteile unter Luftzutritt), sei es mit dem Fermentkörper selbst, sei es mit einer anderen albuminösen oder nicht albuminösen Substanz durch lockere Anlagerung eine ozonartige wirkende Verbindung, ein sog. „organisches Ozonid“ (nach Schönbein) bildet, welches direkt in die Fermentlösung übergeht?

Abgesehen davon, dass abweichend von den durch Schönbein signalisierten Beispielen dieser Art, unser Ferment den gewöhnlichen Sauerstoff nicht zur Zerlegung resp. Bläuung des angesäuerten Jodkalium- oder Jodkadmiumstärkekleisters zu veranlassen vermag, erscheint die angedeutete Erklärung namentlich aus zwei Gründen unannehmbar; denn erstens wird, was hier noch nachzuholen ist, die „ozonisierende“ Wirkung der Fermentlösung ebenso wie die katalytische Wirkung und die „ozonübertragende“ Wirkung (s. o. I und II) sowohl durch Erhitzung als durch Cyanwasserstoff aufgehoben oder sehr bedeutend gehemmt, was bei Gegenwart eines „Ozonides“ in der Lösung nur in ersterem, nicht aber in letzterem Falle denkbar ist, und sodann tritt bei Verdünnung der Fermentlösung mit Alkohol und Zusatz von Guajak tinktur die Ozonreaktion nicht ein (infolge des bereits erwähnten hindernden bzw. verlangsamenden Einflusses überschüssigen Alkohols), während andererseits alko-



holische Lösungen oder Mischungen von anorganischen und organischen „Ozoniden,“ wie etwa Chromsäure, Ferridsalze, Chinon Benzoylsuperoxyd die Guajak tinktur in sehr intensiver Weise direkt zu bläuen vermögen.

Die bläuende bezw. oxydierende Wirkung auf Guajaklösung ist jedoch nicht die einzige Oxydationswirkung, welche das *Phytolacca*-Ferment mittelst des atmosphärischen Sauerstoffs veranlasst. Vielmehr lassen sich mit demselben auch einige der besonders charakteristischen Oxydationen ausführen, welche in den bereits angeführten Arbeiten von Röhmann und Spitzer, sowie von Bertrand zur Erkennung gewisser organischer Substanzen als Oxydationsfermente gedient haben. Diesen Wirkungen mögen hier noch einige Bemerkungen gewidmet sein.

1. Die Indigolösung zeigt zu dem Fermente unter Luftzutritt ein der Guajakharzlösung analoges Verhalten; es wird eine mit Wasser stark verdünnte, doch immer noch intensiv blau gefärbte Indigolösung, nach sorgfältiger Neutralisation, nach Zusatz einer mässigen Quantität der Ferment-Glycerinlösung bei Luftzutritt und Schütteln wenn auch langsam, doch allmählig deutlich gebleicht (infolge Ueberführung des Indigoblaus in das Oxydationsprodukt Isatin); sehr viel rascher erfolgt aber die Bleichung, wenn unter sonst gleichen Umständen, aber unter Luftabschluss, der Versuch so ausgeführt wird, dass das Verdünnungswasser der Indigolösung kleine Mengen von Wasserstoffsuperoxyd enthält. Es zeigt diese Reaktion zugleich, dass das Ferment mit noch grösserer Energie den im Wasserstoffsuperoxyd locker gebundenen Sauerstoff, als den freien atmosphärischen Sauerstoff zu ozonisieren vermag.

2. Wird nach den von Röhmann und Spitzer für Beobachtung von Oxydationen unter Vermittlung tierischer Substanzen angestellten Versuchen ein Gemisch von 1 Mol. Alpha-Naphthol, 1 Mol. Paraphenylendiamin und 3 Mol. Soda in stark verdünnter Lösung einerseits mit einem bestimmten Luftvolum in geschlossenem Gefässe in Kontakt gesetzt, andererseits nach vorherigem Zusatze von kleineren Mengen Fermentlösung in gleicher Weise behandelt, so nimmt die fermenthaltige Lösung in sehr kurzer Zeit und viel rascher und intensiver als die fermentfreie Lösung eine mehr und mehr violettblaue, schliesslich fast undurchsichtige Färbung an, die auf Bildung eines Oxydationsproduktes

beruht. Es wirkt also auch in diesem Falle das Ferment zustandsverändernd auf den neutralen Sauerstoff der Luft ein, trotzdem auch bei Abwesenheit der Fermentlösung die alkalische Reaktion der Flüssigkeit auf den Oxydationsvorgang prädisponierend wirkt.

3. Wird eine wässrige Lösung von Hydrochinon, welche  $\frac{1}{2}$  bis 1 Prozent dieser Verbindung enthält, mit etwas Fermentlösung vermischt und in einem etwas Luft enthaltenden Kölbchen unter zeitweisem Schütteln einige Zeit lang stehen gelassen, so nimmt die Flüssigkeit bald eine bräunlichgelbe und nach einigen Tagen eine ziemlich intensiv grünlichbraune Färbung an, und es lässt sich der Lösung durch Ausschütteln mit Aether oder Chloroform eine gelbbraune Substanz entziehen, welche bei Verdunstung des Aethers allerdings nicht in deutlich-krystallinischem Zustande zurückbleibt, aber durch eine bläuende Wirkung auf Guajaklösung sowie auf angesäuerten Jodkaliumkleister die Gegenwart von Chinon<sup>1)</sup> verrät. Es scheint sich bei dieser durch das Ferment vermittelten Oxydation des Hydrochinons zunächst ein Gemenge von Chinon und Chinhydron (sog. grünem Hydrochinon) zu bilden; da aber das Chinon in wässriger Lösung bei Lichtzutritt (selbst bei Abschluss der Luft) sich ziemlich rasch unter Bildung brauner Produkte auf Kosten des Chinonsauerstoffs verändert, so resultiert bei den erwähnten Versuchen stets eine bräunliche Flüssigkeit, welche an Chloroform oder Aether oft nur sehr wenig Chinon abgibt, falls nicht die Reaktionsmischung in der Dunkelheit gestanden hat.

4. In noch auffälligerer Weise vermittelt das Phytolacca-Ferment die Oxydation des Pyrogallols. Wird eine einprozentige Pyrogallussäure-Lösung mit etwas Fermentlösung versetzt und in ein etwa zur Hälfte anzufüllendes Gefäss gebracht, so nimmt die Flüssigkeit schon nach wenig Tagen eine braunrote, ins Violette spielende, immer intensiver werdende Farbe an und gibt sodann an Aether nachweisbare Mengen des sehr leicht in rötlichen kleinen Nadeln krystallisierenden Purpurogallins (Pyrogallochinons) ab, welches durch sein chemisches Verhalten identifiziert werden kann. Dieses Verhalten des in Phytolacca enthaltenen Oxydationsfermentes ist

---

<sup>1)</sup> Ueber die Oxydationswirkungen des Chinons, welches als Typus eines organischen Superoxydes betrachtet werden darf, s. C. F. Schönbein, Verh. d. Basl. naturf. G. 1867. S. 703; Ed. Schär, Mitt. d. Berner naturf. G. 1867. 2. Febr.

namentlich deshalb von Interesse, weil vor einer Reihe von Jahren durch J. Wiesner<sup>1)</sup> sowohl in dem sog. arabischen Gummi, als in einer Anzahl anderer Gummivarietäten und auch in einigen Gummiharzen eine fermentartige Materie nachgewiesen worden ist, welche, ähnlich wie die hier besprochene fermentartige Substanz neben diastatischem Vermögen die Wirkungen eines Oxydationsfermentes aufweist. Der Gegenwart dieses Stoffes, welcher allerdings nur in kleinen Mengen im arabischen Gummi vorhanden zu sein scheint, ist die längst bekannte Eigenschaft dieser Droge zuzuschreiben, in konzentrierter Lösung, als Gummischleim, eine mehr oder weniger deutliche Bläuung der Guajaktinktur zu veranlassen, ebenso aber auch das Vermögen des Gummis, unter bestimmten Bedingungen aus zugesetztem Pyrogallol das erwähnte granatrote Purpurogallin zu bilden.

Wird die obenerwähnte Pyrogallollösung mit einer auf ca. 100° erwärmten Fermentlösung versetzt oder letztere vor ihrer Beigabe zu der erstgenannten Lösung mit etwas verdünnter Blausäure vermischt, so tritt in dem Reaktionsgemisch nur sehr langsam, d. h. erst nach Wochen leicht braunrote Färbung auf und es lässt sich nur spurenweise Pyrogallochinon nachweisen. Dieselben Beobachtungen wurden, wie nach den früheren Ausführungen dieses Aufsatzes kaum anders zu erwarten ist, auch bei jenen Oxydationswirkungen gemacht, welche unter 1 bis 3 aufgeführt sind. In allen diesen Fällen mehr oder weniger auffälliger Hemmung der Oxydationswirkung, die das Ferment hervorruft, kann die Wirksamkeit des letzteren bis zu einem bestimmten Grade restituirt werden, wenn die Cyanwasserstoffsäure durch Verflüchtigung aus den Gemischen bestmöglichst entfernt wird, während dagegen durch eine auf 100° ansteigende Erhitzung des gelösten Fermentes dessen ozonisierendes Vermögen bleibend aufgehoben wird.

#### IV. Weitere Wirkungen des *Phytolaccafermentes*.

Verschiedene Analogien, welche das hier in seinen Haupteigenschaften beschriebene Enzym mit gewissen andern Fermentmaterien, wie z. B. dem diastatischen Enzym des Malzauszuges oder dem ebenfalls diastatisch wirkenden Ptyalin des Speichels aufwies, legten

<sup>1)</sup> Jul. Wiesner, Sitzgsber. d. K. Akad. d. Wissensch. in Wien. Bd. 92, I. Abt. Juli 1885.

es nahe, eine Reihe weiterer Versuche in der Absicht anzustellen, anderweitige Fermenteigenschaften, wie z. B. hydrolytisches Vermögen oder sonstige spezifische Wirkungen zu konstatieren. Wenn nun auch, wie kaum bemerkt zu werden braucht, solche Versuche erst dann auf wirkliche Sicherheit der Ergebnisse Anspruch erheben dürfen, wenn es dereinst gelingen sollte, das Phytolacca-Ferment in den nötigen Mengen rein oder wenigstens annähernd rein zu erhalten und in diesem reinen Zustande wieder in Lösung zu bringen, so sollen doch einige vorläufige Beobachtungen hier nicht ganz übergangen werden.

Erstens zeigen die über das Verhalten des Enzyms zur Stärke gesammelten Erfahrungen, dass bei Kontakt der Fermentlösung mit einer im Dampfbade erwärmten Mischung von Stärke und Wasser, bei gleichzeitiger Abhaltung der mikroskopischen Luftkeime, sehr bald die Bildung von Zucker eintritt und dass dieselbe relativ rasch zunimmt. Die Fermentlösung verhält sich der gequollenen Stärke gegenüber in analoger Weise wie ein mit Wasser oder Glycerin hergestellter Malzauszug und wird, wie der letztere, durch Erhitzung, sowie durch Blausäurezusatz nicht allein in seiner Wirkung auf Wasserstoffsperoxyd, sondern auch in der diastatischen Wirkung gehemmt.

In zweiter Linie konnte festgestellt werden, dass durch das Phytolacca-Ferment eine Spaltung des Amygdalins bewirkt wird, da eine Lösung der letzten Substanz nach Beimischung von etwas gelöstem Ferment bei mittlerer Temperatur relativ bald die Gegenwart von Cyanwasserstoff erkennen lässt, was dagegen nicht der Fall ist, wenn der Amygdalinlösung ein vorher auch nur kurze Zeit lang auf ca. 100° erwärmter Phytolacca-Auszug zugesetzt wird. Die hydrolytische Zersetzung des genannten Glycosides ist, im Hinblick auf die durch die Blausäure bedingte Hemmung gewisser Wirkungen von Fermenten, bei dem Phytolacca-Enzym ebenso auffallend, wie bei der in den bitteren Mandeln selbst vorkommenden Synaptase (Emulsin), umsomehr als das letztere Ferment durch Zusatz von Cyanwasserstoff in seiner katalytischen Wirkung auf Wasserstoffsperoxyd gleichfalls gehemmt wird. Es lässt sich vor der Hand für diese eigentümlichen Erscheinungen wohl nur die Erklärung finden, dass bei der Amygdalin-Spaltung Cyanwasserstoff nicht in freiem Zustande in wässrige Lösung geht, sondern

vielmehr in lockerer Verbindung mit dem Benzaldehyd, und dass diese Aldehyd-Blausäure-Verbindung in weit geringerem Masse, als die freie Blausäure einen hemmenden Einfluss auf Fermenteigenschaften ausübt.

Im Gegensatze zu den beiden erwähnten positiven Fermentwirkungen liess sich dagegen konstatieren, dass unter analogen Bedingungen die hydrolytische Zerlegung anderer Glycoside, wie z. B. des Salicin's, des Sinigrin's, sowie auch des unlängst von Gerock und Schneegans beschriebenen Glycosides aus der Rinde der amerikanischen *Betula lenta* durch das *Phytolacca*-Ferment nicht oder jedenfalls nur in äusserst geringfügigem Masse bewerkstelligt wird.

Einer späteren Mitteilung mögen weitere Angaben über die Eigenschaften des hier besprochenen Oxydationsfermentes, sowie allfällige Ergänzungen oder auch Berichtigungen der oben mitgetheilten Versuchsergebnisse vorbehalten bleiben, wenn es sich ermöglichen lässt, die Fermentmaterie nach einer neuen Methode in relativ reinem Zustande zu isolieren. Bei vorläufigem Abschlusse dieser ersten Reihe von Beobachtungen ist es kaum notwendig, die Bemerkung beizufügen, dass mir eine weitere, allgemeinere Verbreitung von teilweise diastatisch oder hydrolytisch wirkenden Oxydationsfermenten in pflanzlichen und tierischen Geweben wahrscheinlich scheint. Es treten aber solche Materien aus noch unbekanntem Gründen in einzelnen Pflanzen in besonders auffälliger und leichter fassbarer Weise auf, und es eignen sich deshalb solche Fälle in erster Linie zu weiterem Studium von Fermenteigenschaften, denen unzweifelhaft eine hervorragende physiologisch-chemische Bedeutung zuerkannt werden muss.

Strassburg, pharmaceut. Inst. der Universität, Dez. 1895.