

Nachweis.

Um mikrochemisch Vanillin in der Vanillefrucht nachzuweisen, verfähre ich in folgender Weise (MOLISCH I, 48).

1. Ein Schnitt durch die Vanillefrucht wird mit einem Tröpfchen Orcinlösung (etwa 4%) benetzt und ein großer Tropfen konzentrierter Schwefelsäure hinzugefügt. Der Schnitt wird hierbei momentan intensiv karminrot.

2. Verfährt man ebenso unter Anwendung von Phloroglucin anstatt Orcin, so erhält man mit SO_4H_2 augenblicklich eine ziegelrote Färbung.

Die Reaktion 1 verdient der auffallenden Farbe wegen den Vorzug. Bei beiden Reaktionen ist aber zu beachten, daß, wenn sie beweisend sein sollen, die Färbung momentan und schon in der Kälte eintreten muß; nachträglich erscheinende Färbungen beweisen gar nichts, denn diese könnten auch von Zucker, Gummi und anderen Kohlehydraten herrühren. — Das Vanillin durchtränkt in der käuflichen Frucht alle Zellen, da alle Zellwände (auch die nicht verholzten) und der Inhalt aller Elemente die Rotfärbung bei den angeführten zwei Proben aufweisen.

3. NESTLER (II, 362) konnte auch durch Mikrosublimation Vanillin aus kleinen Stückchen der Vanillefrucht gewinnen und nachweisen.

Aldehydtropfen.

Bei Potamogeton-Arten, besonders bei *P. praelongus* hat LUNDSTRÖM (I) eigentümliche Tropfen beschrieben, die sich in den Epidermiszellen ganz junger Blätter und Nebenblätter noch vor Ausbildung des Chlorophyllapparates vorfinden und in alten Blättern wieder verschwinden. Ihre Bildung soll an kleine, den Leukoplasten ähnliche Gebilde gebunden sein, die er Ölplastiden nannte. Aber LIDFORSS (II), der LUNDSTRÖMS Beobachtungen einer kritischen Nachprüfung unterworfen hat, zeigte, daß die Tropfen kein plasmatisches Stroma besitzen, sondern lediglich Tropfen darstellen, die spezifisch schwerer als der Zellinhalt sind und wahrscheinlich aus einem aromatischen Aldehyd bestehen. Sie reduzieren ammoniakalische Silberlösung, geben mit Phenylhydrazin (2 T. Phenylhydrazin, 2 T. 50proz. Essigsäure, 20 T. Wasser) einen gelben Niederschlag und zeigen die SCHIFFSche Reaktion.

IV. Chinone.

Juglon, $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_3 = \text{Oxy-}\alpha\text{-naphthochinon}$.

Stellt gelbrote bis braunrote Nadeln aus Chloroform dar. Diese lösen sich außerordentlich leicht in Chloroform, schwerer in Äther und gar nicht im kalten Wasser. Es färbt die Haut nach und nach braun bis schwarz.

1. Im Kontakt mit wässrigem Ammoniak färbt sich Juglon sofort rotviolett oder purpurn. Durch diese Reaktion wurde der Körper von HERRMANN (I, 27) mikrochemisch nachgewiesen. In der grünen Schale der Walnußfrucht (*Juglans regia*) findet sich viel Juglon. Setzt man frische Schnitte Ammoniakdämpfen aus, so gelingt die

Reaktion besonders schön. Die anfangs prächtige Färbung geht allmählich in trübbrot oder braun über.

2. Nickelazetat wurde zum makrochemischen Nachweis und zur Unterscheidung der Oxybenzo-, Oxynaphtho- und Oxyanthrachinone von BRISSEMORET und COMBES (I) verwendet. Man versetzt 10 ccm der alkoholischen Lösung mit 5 ccm einer 5proz. Nickelacetatlösung. Bei Gegenwart eines Oxybenzochinons (Perezon, Embeliasäure) tritt eine blaue Färbung und Fällung, bei Gegenwart eines Oxynaphthochinons (Juglon, Chinon von *Drosera intermedia* und *Dr. rotundifolia*) eine violette Färbung und bei Gegenwart eines Oxyanthrachinons (Chrysophenol, Emodin) eine rosarote Färbung auf.

Nickelazetat konnte ich, namentlich wenn größere Mengen von Juglon, wie in den Nußschalen, vorhanden sind, gut auch mikrochemisch verwerten. Dickere Schnitte nahmen mit einem Tropfen konzentrierter Nickelacetatlösung eine rotviolette Färbung an. Das Gewebe und der Tropfen färben sich diffus. Auch die nach 5 gewonnenen Juglonkristalle zeigen deutlich die Reaktion.

3. Kupferazetat wurde mit Vorteil von TUNMANN (I, 1006) verwendet. Trägt man Schnitte in einen Tropfen einer wässrigen Lösung ein, so bildet sich sofort in der Flüssigkeit und auf dem Schnitt aus dem den aufgeschnittenen Zellen entströmenden α -Hydrojuglon Juglonkupfer, bestehend aus 5 bis 20 μ langen Kristallnadeln, die sich zu drusenartigen Bildungen vereinigen und im durchfallenden Lichte fast schwarz erscheinen. In den unaufgeschnittenen Zellen tritt das Juglonkupfer in kugeligen Formen auf.

4. Mit Bromwasser erhält man sofort kleine gelbe bis braungelbe Juglonkristalle, die am Rande des Deckglases zu großen Kristallen auswachsen (TUNMANN I, 1009).

5. Auch in Kristallform kann man, wie ich gefunden habe, Juglon leicht nachweisen.

a) Das Juglon kommt in den Parenchymzellen der grünen Nußschale in einer fast gesättigten Lösung vor. Ein frischer Schnitt auf dem Objektträger der Verdunstung ausgesetzt, zeigt an seiner Oberfläche oft schon nach Bruchteilen einer Minute Tausende kleiner gelber Nadelchen.

b) Preßt man aus der grünen Schale einen Safttropfen aus, so bildet sich, sowie die Verdampfung des Tropfens anhebt, ein Kristallbrei von gelben Nadelchen oder Dendriten (Fig. 59c). Relativ große Juglonkristalle erhält man, wenn man frische Schnitte unterm Deckglas mit Chloroform behandelt. Dieses löst das Juglon und läßt es beim Verdampfen am Deckglasrande ausfallen.

c) Juglon konnte ich leicht sublimieren. Ein aus der Nußschale ausgepreßter Safttropfen wird mäßig erwärmt. Das Juglon verflüchtigt sich mit dem Wasser und aus dem kondensierten Wassertröpfchen fällt dann das Juglon meist in mehr oder minder langen gelben, doppelbrechenden Kristallnadeln aus. Bei langsamer Abkühlung auch in Form von rechtwinkligen Plättchen (Fig. 59a, b). Unabhängig von mir hat schon früher TUNMANN (I) den Juglonnachweis durch Mikrosublimation geführt. Alle die gelben, nach a, b, c gewonnenen Kristalle zeigen die Eigenschaften des Juglon. Sie lösen sich in Alkohol, Chloroform, Anilin, langsam in Äther und Petroläther sowie

langsam in Schwefelsäure mit tieferer Farbe. Ammoniak färbt sie violettblau. In konzentrierter Kalilauge lösen sie sich kaum und erscheinen (im durchfallenden Lichte) fast schwarz. Verdünnte Kalilauge löst sie sofort mit rötlicher Farbe (TUNMANN I, 1908).

Indem man die angeführten Reaktionen miteinander kombiniert, wird der Juglonnachweis sicherer. Das Gelingen der früher allein praktizierten Ammoniakreaktion genügt nicht, da z. B. das grüne Perikarp der Roßkastanie (*Aesculus Hippocastanum*) zwar die Ammoniakprobe gibt, die anderen aber nicht. Es dürfte sich also hier um einen andern Körper handeln.

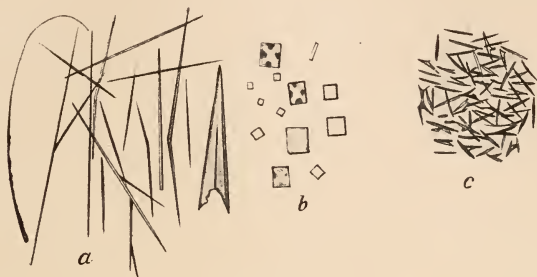


Fig. 59.

Juglonkristalle. *a* und *b* gewonnen durch Sublimation, *c* durch Verdampfenlassen eines Saftropfens aus der grünen Fruchtschale von *Juglans regia*. Vergr. 250.

FÜNFSTÜCK und BRAUN (I) wiesen in den zur Familie der Droseraceen gehörenden Pflanzen *Drosera binata* und *Dionaea muscipula* einen Körper nach, der zu den Juglonen gehören oder diesen nahestehen dürfte. Er kommt in der lebenden Zelle nicht kristallisiert, sondern in einer konzentrierten oder gesättigten Lösung vor, aus der er beim Absterben der Zelle z. B. durch Austrocknen oder durch Verletzung in Form von gelben Nadeln ausfällt. In ihrem Äußeren gleichen sie dem von MOLISCH (IV) bei *Dionaea* entdeckten gerbstoffartigen Körper, obwohl sie sicherlich davon verschieden sind.

Vorkommen.

Nach den Untersuchungen von BRISSEMORET und COMBES (II) ist die Verbreitung des Juglons in der Familie der Juglandeen sehr groß. Sie konnten es bei *Juglans regia*, *J. nigra*, *J. cinerea*, *Carya olivaeformis* und *Pterocarya caucasica* nachweisen. Der Stamm führte es gewöhnlich im Baste, die Blätter in dem die Nerven begleitenden Parenchym, die Wurzel im Bast und Rindenparenchym und das Perikarp im Parenchym.

Ein ausgezeichnetes Objekt für den Juglonnachweis stellt die grüne Fruchtschale von *Juglans regia* dar, namentlich unreifer Früchte. Nach TUNMANN (I) führen die ganz jungen Nüsse α -Hydrojuglon und Juglon und zwar mit Ausnahme der Epidermis im ganzen Gewebe. Die jungen Zellen, die später das steinharte Endokarp bilden, enthalten, solange sie noch nicht verholzt sind, Juglone. Den Hauptsitz aber stellen die noch unverdickten Zellen der grünen Schale dar.

TUNMANN hält die Zellen mit völlig farblosem Zellsaft für den Sitz des α -Hydrojuglons, die mit gelblich gefärbtem Inhalt für den des Juglons. α -Hydrojuglon geht im Gewebe leicht in Juglon über.