

BIJDRAGE TOT DE KENNIS VAN HET ONTSTAAN
DER ZOOGENAAMDE TERPEENHARSEN IN DE PLANTEN,

ACADEMISCH PROEFSCHRIFT

VAN

DR. A. P. N. FRANCHIMONT,

Leiden, 1871.

UITTREKSEL.

Het aantal der bekende en onbekende harsen, die in de planten aangetroffen worden, is buitengewoon groot; het aantal der harsachtige stoffen, die bij verschillende chemische bewerkingen ontstaan, neemt onophoudelijk toe, maar gewoonlijk wordt op deze stoffen weinig acht geslagen, daar men ze, of ongeschikt, of niet belangrijk genoeg, oordeelt voor een meer ingrijpend chemisch onderzoek. Zij schijnen overgangen te vormen tusschen bepaalde reeksen van verbindingen en zijn hierom wel degelijk van belang, te meer nog daar het niet onwaarschijnlijk is, dat zij door tamelijk eenvoudige chemische bewerkingen om te zetten zijn in bekende verbindingen.

Eene goede definitie van het begrip hars is nimmer gegeven en is van een chemisch standpunt onmogelijk. Daar evenwel een groot gedeelte der zoogenaamde aetherische oliën mengsels zijn, welke chemisch met die waaruit vele harsen bestaan overeenkomen, acht ik het 't beste, de dun vloeibare dezer

mengsels: aetherische oliën, de vaste: harsen en de in consistentie daartusschen liggende: balsems te noemen.

Daar Hlasiwetz zich in de laatste jaren veel met de zoo-genaamde gomharsen heeft bezig gehouden en de terpeenharsen (eigenlijke harsen), die voor zijne methode van onderzoek ongeschikt waren, buiten beschouwing liet, zoo koos ik voornamelijk deze tot onderwerp mijner bijdrage.

Een van de eerste wegen, om tot de kennis van hunne betrekking tot andere lichamen te geraken, is: te weten waaruit zij ontstaan en hoe. Deze processen moeten in de levende plant worden nagegaan.

In de meeste chemische leerboeken is de theorie van Heldt opgenomen, volgens welke deze groep van harsen ontstaat uit terpenen, door oxydatie, met of zonder gelijktijdig verlies van waterstof, of opname van water. Uit de onderzoekingen der plantenphysiologen evenwel vloeiden andere theorieën omtrent het ontstaan voort en ook deze dienden mij bij mijn onderzoek tot richtsnoer, b. v. ontstaan uit cellulose volgens Karsten en Wigand, uit amyllum, uit looizuren enz.

De verschillende, tot herkenning van hars in plantendeelen, opgegeven reacties voldeden mij niet en daarom maakte ik gebruik van de, door Unverdorben opgegeven, eigenschap der terpeenharsen, van eene groene koperverbinding te kunnen vormen. De plantendeelen werden, gedurende eenige, meest vijf à zes, dagen, in eene verzadigde oplossing van azijnzuur-koper in water geplaatst en daarna met gedestilleerd water uitgewasschen. Bij de doorsneden, welke er na van werden gemaakt, was de hars, onder den mikroskoop, zelfs bij de sterkste vergrooting, duidelijk waar te nemen aan de meer of min smaragdgroene kleur. Na eenige oefening, zou men met dit reagens ook nog andere stoffen kunnen aantoonen als looizuren en glucose; de eersten vormen er eene bruine verbinding meê, de laatste schijnt er metallisch koper uit af te scheiden. Looizuren evenwel werden beter aangetoond door azijnzuur-ijzer, waarmede de plantendeelen op dezelfde wijze, als voor het azijnzuur-koper is opgegeven, werden behandeld. Tot opsporing van glucosiden diende mij de purperviolette verkleu-

ring met geconcentreerd zwavelzuur. Proeven om, in de cellen, vooral in de epitheliumcellen der kanalen, aetherische olie (terpeen?) aan te wijzen, met azijnzuur anilin, waaruit deze eene roode kleurstof vormt, voldeden slechts gedeeltelijk.

De voornaamste zaken, waarop ik bij mijn onderzoek had te letten, waren: 1e het ontstaan en het grooter worden der kanalen, omdat dáár, waar geene verdwijning of vervloeiing van cellen is waar te nemen, niet wel van een ontstaan der hars uit cellulose spraak kan zijn; 2e den inhoud der epitheliumcellen in vergelijking met dien der kanalen en der verderop gelegen cellen, alsook van die, welke vóór de vorming van het kanaal aanwezig zijn. Eindelijk de al of niet doordringbaarheid van den met water doortrokken celwand voor in water onoplosbare stoffen.

Ten einde omtrent dit laatste punt zekerheid te verkrijgen herhaalde ik de bekende proeven van Hofmeister en vond zijne uitkomsten bevestigd. Een uitvoerig onderzoek van Pinus Laricio bevestigde hetgeen reeds vroeger door anderen is waargenomen n. l. dat de kanalen in de schors hier gevormd worden door uiteenwijking van vier cellen, die uit ééne moeder cel door deeling ontstaan zijn. Deze moeder cel bevat een ondoorzichtig plasma; verder is er in de jonge knop vóór de vorming der kanalen geen amyllum aanwezig maar wel looizuur dat ik zelfs in de knopschubben aantrof. De epitheliumcellen der gevormde kanalen bevatten steeds eiwitachtige stoffen, soms sporen van looizuur, nimmer eigenlijke hars, noch amyllum. De daarop volgende kringen van cellen bevatten looizuur in opgelosten vorm en de nog verder verwijderde, looizuur als bollen, die uit de celkernen schijnen ontstaan te zijn. In vele schors- en voornamelijk in vele cambiumcellen bevindt zich een glucosid, dat door geconcentreerd zwavelzuur purperviolet gekleurd wordt, vermoedelijk Coniferin. Aan de buitenzijde van het cambium en aan de binnenzijde van den bast, bevonden zich vele boven elkander geplaatste cellen, met quadratische prismata van zuringzuur-calcium gevuld. De vorming der kanalen in het hout en in de bladen komt met die van de schors (behoudens eenige kleine afwijkingen) althans in de hoofdzak overeen.

Vele houtvezels waren met hars gevuld evenals de hofstippels. De kleur, die de hars uit het hout met azijnzuur-koper aanneemt is eenigszins anders dan van die uit de schors; ook kristalliseeren beiden niet even spoedig onder den invloed van water.

De bijgevoegde plaat geeft eenigermate weêr hoe het zich onder den miskrooskoop voordoet. Fig. 1 geeft de dwarse doorsnede, waarin een schorskanaal met hars gevuld, de binnenste (epithelium) cellen zijn ongekleurd terwijl de daaropvolgende looizuur bevattende eene bruine kleur hebben aangenomen; verder een kanaal in het hout hetwelk met de mergstralen, die looizuur bevatten in verbinding staat, ook hier is geen hars in de epitheliumcellen, ook ziet men de kristallen van zuringzuur-calcium, welke nog beter te zien zijn in fig. 2 de overlangsche doorsnede; terwijl fig. 3 voorstelt hoe het kanaal zich voordoet aan den voet eener eenjarige loot; hier is het kanaal geheel of bijna geheel gesloten, doordien de epitheliumcellen, die in den regel zeer klein zijn, uitgegroeid zijn tot groote wigvormige cellen.

Uit mijne waarnemingen bleek mij derhalve 1e dat de kanalen hier niet door vervloeiing van cellen ontstaan noch grooter worden; 2e dat de hars, als zoodanig, alleen in lucht bevattende ruimten, houtvezels of kanalen voorkomt; 3e dat de hars uit de schors niet identisch is met die uit het hout en de bladen en 4e dat als men let op de verdeeling van het glucosid, het looizuur, de hars en de verdere stoffen, men zeer ligtelijk tot het besluit kan komen, dat er omzetting van dit glucosid in looizuur, onder afscheiding van zuringzuur plaats vindt en dat dit looizuur onder den invloed van de eiwitachtige stoffen, in de epitheliumcellen voorhanden, eene stof levert, die in staat is door de inwerking der lucht hars en terpentijnolie te vormen; men zou deze stof gevoegelijk een retinogeen kunnen noemen.

Vergelijkenderwijze werden nu nog de volgende planten in oogenschouw genomen: *Pinus sylvestris*, *Pinus Pumilio*, *Pinus canariensis*, *Pinus Cembra*, waar ik niets kon vinden, dat geleek naar de afbeelding, door Unger gegeven in zijne *Anat. u. Phys. d. Pfl.* s. 205. *Abies*

sibirica, *A. pectinata*, *Larix europaea*, *Cedrus libanotica*, *Araucaria Cunninghami*, *Araucaria imbricata*; in de beide laatste bevond zich in de kanalen nog eene, zoowel in water als in alkohol onoplosbare stof, vermoedelijk plantenslijm. *Dammara australis* en *Dammara Brownii*; de in deze laatste voorkomende hars vormt niet, zooals bij de andere Coniferen, eene homogene massa, maar vertoonde zich onder den miskrooskoop, als vele kleine korrels, drijvende in een vocht. Deze korrels werden door jodium geelachtig, door azijnzuur-koper slechts flauw groen gekleurd. Zij waren geheel in aether, niet in alkohol oplosbaar. *Juniperus communis*, *Thuja articulata*, *Cupressus macrocarpa*, *Taxus baccata*, *Cycas revoluta* waar in den bladsteel wel hars voorhanden is in vele vaten (1) maar daarentegen eene soort van slijm in de kanalen werd aangetroffen. *Pistacia Terebinthus*, *Rhus Toxicodendron*, *Rhus vernicifera*; *Hedera Helix*, de inhoud der kanalen werd bij de laatste plant ook niet door azijnzuur-koper gekleurd. De wortelstokken van *Angelica Archangelica*, *Peucedanum officinale* en *Opoponax Chirionium*; de inhoud werd ook hier niet door azijnzuur koper gekleurd, wel die van sommige vaten; ook bij hen vond ik evenals in de vorige planten veel looizuur. *Laurus camphora*, die geene kanalen, maar wel grootecellen met kamfer gevuld bevat. De kamfer werd niet gekleurd, maar wel eene hars, die zich in sommige vaten bevond.

Nog vele andere planten als: *Aloë spicata*, *Mamillaria Wildiana*, *Dracaena Draco*, *Aspidium filix mas*, *Diospyros virginiana*, *Pittosporum Tobira*, werden vergeleken, maar met het reagens werd bij de in hen aanwezige hars geene kleuring waargeno-

(1) Dit voorkomen van hars in vaten nam ik ook bij vele andere planten waar b. v. bij *Bauhinia pubescens*, *Banksia integrifolia*, *Laurus camphora* en de wortelstokken van *Umbelliferae*.

men, evenmin bij den Jalappewortel uit den handel en de door *Betula alba* afgezonderd wordende *Betulin*.

In vele gevallen b.v. bij *Rhus*, *Peucedanum*, *Diospyros*, ontstonden in sommige cellen, door het azijnzuurkoper, roode of violette kleuren, zoodat het niet onwaarschijnlijk is, dat men dit reagens ook nog ter aanwijzing van andere stoffen zal kunnen bezigen.

Voor eene vorming van hars uit *amylum* heb ik nergens duidelijke bewijzen gevonden; wel zag ik *amylumkorrels* met looizuur doortrokken en daarop gelijkende korrels, die gedeeltelijk in alkohol oplosbaar waren maar deze werden door het reagens niet gekleurd. De planten, die ik hiervoor nog uitsluitend bezigde waren *Ulmus campestris*, *Fagus sylvatica* en *Banksia integrifolia*.

Voor eene vorming uit cellulose, na voorafgaande verdikking der celwanden, heb ik evenmin overtuigende bewijzen gevonden, zoo min bij een stukje hout van *Podocarpus santalinus* als bij een oudere stam van *Abies pectinata* en eenige indische harsen; deze laatste hielden gedesorganiseerde plantendeelen omsloten, maar de desorganisatie bleek veroorzaakt te worden door *Fungi*.

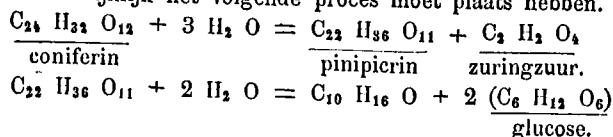
Deze waarnemingen te samen genomen leerden mij dus 1e dat de regelmatige kanalen, wier ontstaan ik kon nagaan, steeds gevormd werden door uiteenwijking van cellen en niet door vervloeiing, zóódat, voor de daarin onmiddellijk optredende hars, het ontstaan uit cellulose onmogelijk is; 2e dat bij de verdere ontwikkeling dier kanalen, in eenige planten, cellen, door vervloeiing schenen te verdwijnen, maar dat er dan tevens in de kanalen eene stof voorhanden was, die door hare onoplosbaarheid, zoowel in water, als in alkohol, en aether, niet voor hars, maar voor plantenslijm gehouden moet worden; dat deze door vervloeiing uit cellulose ontstaat, is wel waarschijnlijk daar beide stoffen eene overeenkomstige samenstelling schijnen te bezitten en een dergelijke overgang in de planten meer plaats heeft; 3e dat steeds looizuren, of althans stoffen, die eene looizurreactie vertoonden, werden aangetroffen in die planten, welke hars afscheidde, terwijl de plaats waar zij

voorkomen, het waarschijnlijk maakt, dat deze twee stoffen (hars en looizuur) met elkander in nauw verband staan; 4e dat de harsen, als zoodanig, in bijna alle door mij onderzochte planten, uitsluitend voorkwamen in lucht bevattende ruimten of organen (vaten); waaruit volgt, dat de hars aldáár gevormd wordt, door de inwerking der lucht.

Deze uitkomsten bevestigen dus de gevolgtrekkingen, afgeleid uit het onderzoek op *Pinus Laricio*, en ik kom derhalve tot het besluit, dat de harsen (althans de terpeenharsen) dáár, waar zij normaal voorkomen, haar ontstaan niet te danken hebben aan desorganisatie van cellulose of omzetting van amyllum, maar door de inwerking der lucht gevormd worden uit eene stof, die geboren wordt bij de splitsing van lichamen, die evenals de meeste looizuren, tot de klasse der glucosiden behooren. Het is waarschijnlijk, dat vele der zoogenaamde aetherische oliën b.v. die van *Citrus Aurantium*, welke plant ook veel looizuur bevat, op dezelfde wijze ontstaan.

Deze gevolgtrekkingen komen overeen met vele bekende feiten, b.v.: bij de splitsing van vele glucosiden ontstaan aetherische oliën of harsen b.v. bij Saponin, Senegin, Cyclamin, Smilacin, Convallarin, enz. Sommige glucosiden kunnen gesplitst worden door eiwitachtige lichamen b.v. Amygdalin, Aesculin, Salicin, Galnotenlooi-zuur door Emulsin. En wat meer bepaaldelijk de in de Coniferen voorkomende glucosiden aangaat, voor Pinipicrin wordt dit door Kawalier, voor Coniferin door Kubel opgegeven.

Tusschen de formules, welke deze onderzoekers voor de beide laatste stoffen gegeven hebben bestaat een zeker verband; zoodat, als men in aanmerking neemt, dat het coniferin voorkomt in cambium en schors, het pinipicrin in schors en naalden, en tevens let op het voorkomen van zuringzuur, zeer waarschijnlijk het volgende proces moet plaats hebben.



In een waterig afkooksel van Elemi en ook van Dammat vond ik eene stof, die zich als een dergelijk glucosid gedroeg; bij de laatste evenwel in uiterste geringe hoeveelheid.

VERKLARING DER PLAAT II.

Fig. 1 dwarse doorsnede eener loot van *Pinus Laricio*.

Fig. 2 overlangsche doorsnede van dezelfde.

Fig. 3 dwarse doorsnede aan den voet der loot.

Alle behandeld met *acetascupricus*

rm. mergstralen.

c. cambium.

A. harskanaal der schors.

B. harskanalen in het hout.

C. harsvoerende houtcellen.

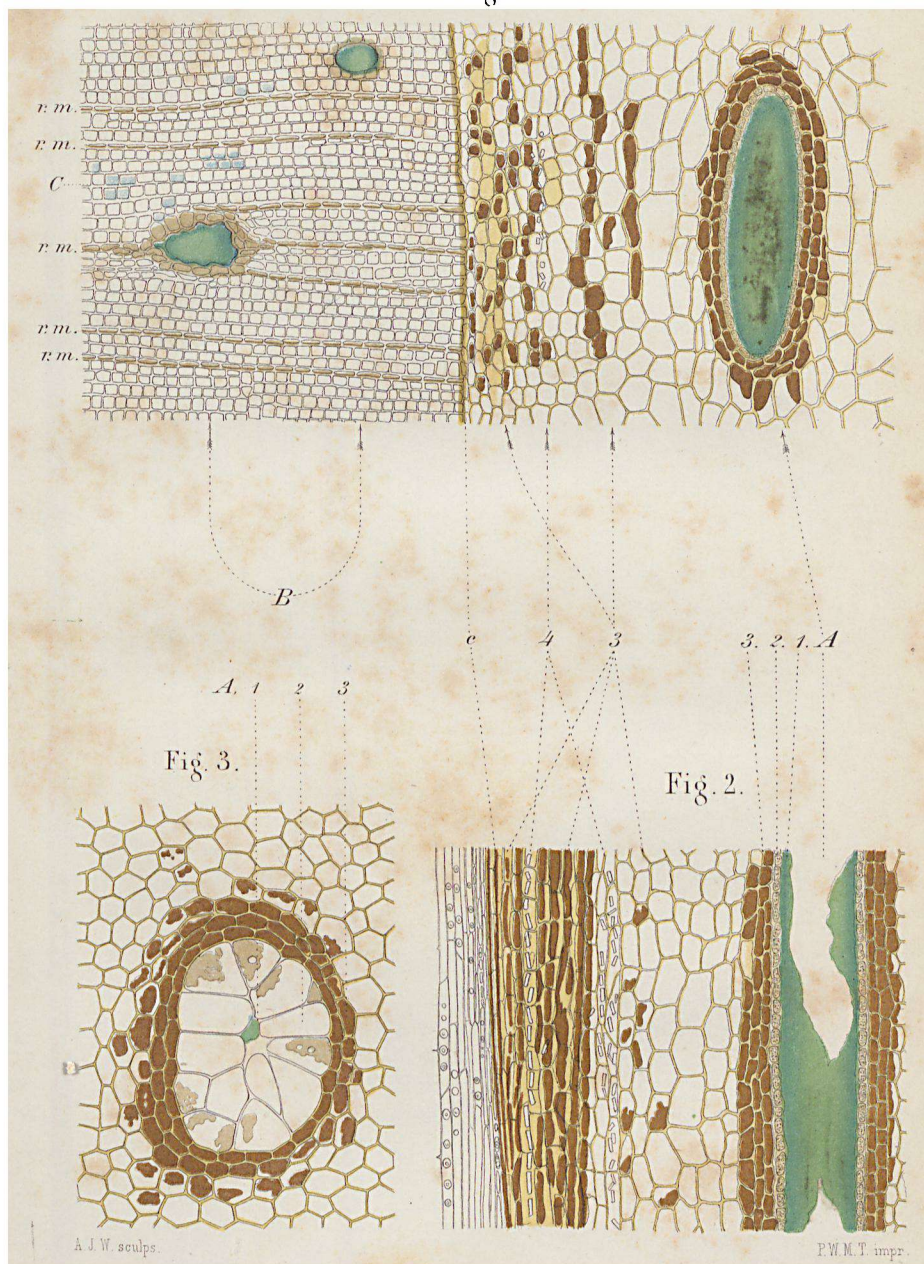
1. hars in het kanaal A.

2. epitheliumcellen.

3. looizuurhoudende cellen.

4. kristalhoudende cellen.

Fig. 1.



Harshanalow v. Pinus Laricina.