

Über indoloide Düfte

von

F. WEEHUIZEN.

Als ich diese Arbeit begann, war es mir in erster Linie darum zu tun, Untersuchungen nach dem Vorkommen von Indol in tropischen Blütendüften anzustellen. Neben den Blütenfarben und dem Blumenhonig haben auch die Düfte in pflanzenbiologischen Schilderungen als Lockmittel für Tiere eine Rolle gespielt. Kerner hat bereits diese Düfte in indoloide, aminoide, benzoloide, paraffinoide und terpenoide eingeteilt, welche Einteilung auch in das bekannte Handbuch der Blütenbiologie von Knuth übernommen ist. Darüber ist zu finden (Bd. I. S. 110):

„*Indoloide Düfte*. Hierher gehören die bei der Zersetzung eiweissartiger Körper entstehenden, also stickstoffhaltigen Riechstoffe, in welchen ein oder mehrere Benzolkerne angenommen werden, wie Skatol und Indol, welche beide als konstante Bestandteile der menschlichen Fäzes auftreten und diesen den spezifischen Geruch geben.

Solche Düfte nach Kot, faulendem Harn, faulendem Fleisch oder faulenden Fischen usw. finden sich bei zahlreichen „*Aroideen*““ und weiter (S. 113): „Diese Kernersche Einteilung der Düfte ist eine sehr dankenswerte Zusammenstellung, da hier zum erstenmale auf wissenschaftlicher Grundlage nach der chemischen Beschaffenheit der den Duft verursachenden Stoffe eine Gruppierung versucht wurde.“

Inwiefern diese indoloiden Düfte chemisch untersucht worden sind, ist mir nicht bekannt; dass es jedoch ein Fehler ist, dieselben zu beschreiben als „nach Kot oder faulendem Harn“ riechend, wie obengenannte Autoren es tun, hoffe ich weiterhin zu beweisen.

Wird der Name „indoloide Düfte“ in dem Sinne gebraucht, den man jetzt damit verbindet, so besteht die Gefahr, dass derselbe Anlass zu Irrtümern gibt. Was muss eigentlich unter „indoloiden Düften“ verstanden werden? Es ist deutlich, dass dieser Name in erster Stelle denjenigen Blumen gegeben werden muss, die tatsächlich Indol oder Indolderivate in ihrem Dufte enthalten.

Bekanntlich kommt auch in *Orangen-* und *Jasminblütenöl* Indol vor. Aus den Untersuchungen von Hesse geht hervor, dass das Indol in den *Jasminblüten* sich erst nach dem Pflücken bildet. Denn aus den durch Extraktion mit einem flüchtigen Extraktionsmittel aus frischen Blüten bereiteten Öl war kein Indol abzuscheiden. Dagegen glückte dieses wohl bei dem aus *Jasminpomade* bereiteten Öl.

Diese Pomade wird durch „Enfleurieren“ aus den Blüten bereitet. Bei der erwähnten Extraktion wird der Lebensprozess der Blüten durch das Extraktionsmittel sofort vernichtet und geht, wie Hesse angibt, nur das schon fertig gebildete und abgelagerte Öl in dasselbe über. Bei der Enfleurage hingegen, wobei die Blüten noch einige Zeit nachblühen können, geht obendrein der ausgeatmete Duft in das Fett und also später auch in das aetherische Öl über.

Wenn nun, wie bei dem *Jasmin*, der Blütenduft offenbar eine andere Zusammensetzung hat als das extrahierte Öl, so ist die folgende Frage — physiologisch mehr als chemisch — wichtig: gibt es Blumen, welche während der Blütenperiode der Pflanze in dem ausgeatmeten Parfum Indol enthalten? Es versteht sich, dass um diese Frage

zu beantworten, die Blumen in lebendigem Zustand untersucht werden müssen und also nicht durch Destillation oder durch Extraktionsmittel getötet werden dürfen. Man lässt den Blütenduft auf solche Verbindungen wirken, die durch Bildung von gefärbten Produkten mit dem Indol die Anwesenheit dieses Körpers verraten.

Verschaffelt hat dafür eine konzentrierte wässrige Oxalsäurelösung empfohlen und hiermit das Indol in den Blüten von *Jasminum Samba* nachgewiesen. Ich habe überdies Gebrauch gemacht von:

einer 1-proz. Lösung von Vanillin in einer Mischung gleicher Volumina Alkohol und starker Salzsäure und einer 1-proz. Lösung von Paradimethylaminobenzaldehyd in derselben Mischung.

Diese Reagentien wurden in Streifen dünnen Filtrierpapiers aufgenommen.

Wenn nun die Blumen am stärksten dufteten (bei den von mir untersuchten Arten war dies fast immer am Abend der Fall), wurden sie mit den Stielen in Wasser unter eine Glasglocke gebracht. Oben in dieser Glocke wurden die Streifen Reagenzpapier befestigt, damit sie der Einwirkung des Duftes ausgesetzt wären, ohne jedoch die Blüten selbst zu berühren. Nur wenn alle drei Reagentien sich rot färbten, wurde auf die Anwesenheit von Indol geschlossen.

Die beiden letzten Lösungen färbten sich immer am schnellsten, die Oxalsäure viel langsamer. Den Versuch mit Oxalsäure habe ich oft eine ganze Nacht dauern lassen — wenn auch diese Reaktion langsamer verläuft, so ist sie doch äusserst empfindlich und für Indol sehr charakteristisch.

Von der grossen Empfindlichkeit kann man sich eine Vorstellung machen, wenn man bedenkt, dass, was z. B. von zwanzig Blumen ausgeatmet wird, doch nicht mehr

als kleine Bruchteile eines Milligramms betragen kann.

Auf diese Weise habe ich eine grosse Anzahl von Blüten verschiedener Pflanzen untersucht und das Indol nachweisen können in dem Blütenduft von *Murraya exotica* L. (= *Murraya Sumatrana* Roxb.) und *Citrus decumana* Murr., sowie in dem Duft der Blütenkolben von einer der zahlreichen, buntblättrigen Varietäten von *Caladium* (*Aroideen*).

Ausser mit abgeschnittenen Blüten wurden die Versuche öfters an der Pflanze gemacht. Zwar sind diese Versuche schwieriger anzustellen, da man, durch die Stellung der Blumen an der Pflanze, meistens nicht mehr als zwei oder drei davon bedecken kann — aber auch hier hat die ausserordentliche Empfindlichkeit der Reagentien nicht versagt.

In diesen Blüten bildet sich das Indol also nicht nach dem Abschneiden, sondern kommt schon während des Blühens in dem Dufte vor.

In den von mir untersuchten Kolben habe ich immer den stärksten Geruch während der Erwärmung beim Blühen beobachtet und mich davon überzeugen können, dass derselbe zugleich mit der Wärmezunahme wächst. Es sind ganz besonders die Blütenstände der *Aroideen*, welche wegen der stark erhöhten Temperaturen, die sie erreichen können, bekannt sind.

Genauere Temperaturbeobachtungen sind darüber von Kraus mit *Philodendron* angestellt worden, mit dem Zweck, durch Untersuchung dieser sowie anderer *Aroideen* die Wärmeentwicklung der Kolben zu studieren. Zu welchen Resultaten dieses geführt hat, erhellt aus den folgenden Sätzen, welche, der Deutlichkeit halber, aus seiner Arbeit zitiert werden:

„Ich habe früher bei *Arum italicum* so genau als möglich die Stoffwechselvorgänge studiert und gezeigt, dass dort

in wenigen Stunden ein staunenswerter Verbrennungsprozess statt hat, bei dem 75-proz. Kohlenhydrate spurlos verbrannt werden”

und weiter:

„bei der Erwärmung wird Stärke und Zucker verbraucht...”

Hieraus geht also hervor, dass bei dieser Wärmeentwicklung Kohlenhydrate verbrannt werden.

Wahrscheinlich begünstigt diese erhöhte Temperatur die Verbreitung der flüchtigen Riechstoffe, wodurch diese schon auf einer Entfernung von einigen Metern wahrzunehmen sind.

Wie dem auch sein möge — sicher ist es, dass, was Kraus für die Kolben von *Philodendron* angibt, auch hier der Fall ist: gleichzeitige Wärme- und Geruchentwicklung.

Dieses geht aus den folgenden Versuchen hervor: Ich habe Kolben, von welchen vorausgesetzt werden konnte, dass sie am Abend blühen würden, zu früherer Blüte gebracht, indem ich sie am Tage, während die Scheide noch geschlossen, und der Blütenstand vollkommen geruchlos war, in einen ganz dunklen Raum setzte. Nach einigen Stunden war eine erhöhte Temperatur in den Kolben bemerkbar, und begann der Geruch sich gleichzeitig zu verbreiten.

Wenn weiter die starke Geruchentwicklung von der Erwärmung abhängt, dann muss die erstere ausbleiben, wenn die letztere sich durch irgend eine Ursache nicht entwickeln kann. Dies war nun in der Tat der Fall. Künstlich konnte ich die Ursache der Erwärmung, d. h. den Verbrennungsprozess verzögern, indem ich einen Kolben beim Beginn der Blütenphase, in eine Atmosphäre von sorgfältig gewaschener und getrockneter Kohlensäure brachte. In diesem Falle blieb auch der Geruch schwach und gering, um aber wieder stark zuzunehmen, als der

Kolben nach einer Stunde wieder in die freie Luft gebracht, seine Wärme allmählich entwickelte.

Des morgens hatte der Kolben die Temperatur der Umgebung, und war kein Geruch mehr daran bemerkbar. Auch der Duft der *Murraya*-Blüten war morgens viel schwächer als abends. Als ich abends dreihundert von diesen Blumen pflückte und mit Wasserdampf destillierte, konnte ich auch in dem Destillat Indol nachweisen. Aus diesen Experimenten kann geschlossen werden, dass sowohl bei den Kolben als auch bei den anderen Blumen die Entwicklung von Indol in dem Dufte mit den Blütenphasen der Blumen zusammenhängt.

Derjenige, der in den Tropen gewesen ist, kann sich eine Vorstellung von den angenehmen und lieblichen Düften machen, den die *Murraya exotica*, *Citrus decumana*- und *Jasminum Sambac*-Blüten des abends verbreiten. Auch die von mir untersuchten Kolben hatten einen, zwar eigentümlichen, aber doch gefälligen Duft.

Wenn man nun an dem Namen „indoloide Düfte“ festhalten will, so muss dieser, meiner Meinung nach, an erster Stelle den Blumen, die wirklich Indol in ihrem Dufte enthalten, gegeben werden, wie den zuvor untersuchten. Und man wird dann zugeben müssen, dass es ein Fehler ist, die indoloïden Düfte als „nach Kot oder faulendem Harn riechend“, wie obengenannte Autoren es getan haben, zu beschreiben.

Die obenerwähnten Blumen, die tatsächlich Indol in ihrem Dufte enthalten, zeichnen sich ja, wenigstens hier in den Tropen, im Gegenteil durch ein sehr feines Parfum aus. Die Einführung dieses Namens beruht obendrein auf einer falschen Wahrnehmung des dem Indol eigentümlichen Geruches. Ich will diesen Geruch hier eingehender behandeln. Die von mir, von verschiedenen Fabrikanten

empfangenen Indolmuster hatten oft einen sehr verschiedenen Geruch. Bei einigen war dieser scheusslich und widerlich, bei anderen dagegen viel besser.

Doch ist es fehlerhaft, den Geruch nach dieser Wahrnehmung zu qualifizieren. Dazu ist es nötig, das Indol frisch umzukristallisieren und dann seinen Geruch in sehr starker Verdünnung — aber einer Verdünnung nicht im Sinne einer Flüssigkeit — wahrzunehmen.

Ich liess analytisch genau abgewogene, durch Umkristallisieren gereinigte Quantitäten Indol einige Stunden lang unter einer kleinen Glasglocke stehen — als ich diese darauf vorsichtig hob und den Geruch im Innern untersuchte, war derselbe durchdringend duftig und blumenartig, aber keineswegs widerlich.

Von dem Masse der Verdünnung hängt also der Eindruck des Geruches vollständig ab. Die Quantität Indol hatte nach jener Zeit nicht merkbar in Gewicht abgenommen; doch war diese äusserst geringe Quantität genügend, um den Gerucheffect zu erzeugen. Wenn man den ekelhaften Geruch einiger tropischen Blumen mit dem des vollkommen gereinigten Indols vergleicht, so ist der grosse Unterschied sofort bemerkbar. Auch Hesse hat schon auf diesen Indolgeruch hingewiesen.

Der Name „indoloide Düfte“ muss also entweder verlassen oder in einer anderen Bedeutung gebraucht werden.

Das Skatol ist, wie Dunstan nachgewiesen hat, ein Bestandteil des Holzes von *Celtis reticulosa* Miq., jedoch sind Untersuchungen über die Lokalisation des Skatols bei dieser Holzart bis heute noch nicht angestellt worden. Aus Samarang erhielt ich Material, um darüber Untersuchungen anzustellen. Wie Boorsma mitteilt, wird das *Celtisholz* jetzt nicht mehr, wie früher, auf den Tausend-

inseln bei Batavia gesammelt, sondern vom Süden der Provinz Joczacarta in den Handel gebracht.

Zwar hatte das von mir empfangene Holz den widerlichen Skatolgeruch, doch war es nötig, darin chemisch die Anwesenheit von Skatol zu konstatieren, bevor die Lokalisation davon untersucht werden konnte.

Dazu wurden 100 Gramm des Holzes zu einem groben Pulver vermahlen, und dieses mit Wasserdampf destilliert. Einem kleinen Teile dieses Destillats wurde ein wenig von einer 2-proz. Lösung des Ehrlichschen Aldehyds und dann starke Salzsäure zugesetzt.

Es entstand eine violettrote Flüssigkeit, die nach Zusatz von einem Tropfen einer $\frac{1}{2}$ -proz. Natriumnitritlösung dunkelblau wurde.

Durch diese sehr charakteristische von Steensma angegebene Reaktion, unterscheidet sich das Skatol prägnant von dem Indol, da dieses letztere durch dieselben Reagentien nicht blau, sondern rot gefärbt wird.

Der grösste Teil dieses Destillats wurde mit Aether ausgeschüttelt und dieser aetherischen Lösung, nach der Trocknung mit Chlorkalcium, Pikrinsäure zugesetzt. Nach Verdunsten des Aethers auf dem Objektträger waren mikroskopisch zwischen den gelben Kristallnadeln der Pikrinsäure blassrote Kristalle sichtbar, vollkommen identisch mit den aus reinem Skatol erhaltenen Skatolpikratkristallen.

Anatomisch besteht das Holz grösstenteils aus Librifasern mit stark verdickten Wänden und engem Lumen. Die Markstrahlen sind ein bis sieben Zellen breit; die Markstrahlzellen sind schmal. Kristallführende Zellen kommen vielfach vor. Zwischen den Markstrahlen liegen Gefässe, die oft durch Thyllen verstopft sind. In der Umgebung der Gefässe findet sich Holzparenchym, welches oft bis an die Markstrahlen durchläuft.

Um die Lokalisation zu studieren, müssen die mikroskopischen Schnitte des Holzes sehr dünn sein. Um in diesen Schnitten das Skatol sichtbar zu machen, habe ich erstens eine aetherische Lösung von Pikrinsäure, zweitens eine 2-proz. Lösung von Glukose in starker Salzsäure benutzt.

Mit der Pikrinsäurelösung wurden die Schnitte auf dem Objektträger wiederholt angefeuchtet; die Stellen, wo das Skatol vorkommt, nehmen dadurch, nach Verdunsten des Aethers, eine rote Farbe an. Eine wässrige Lösung ist hier nicht zu gebrauchen. In der zweiten Lösung wurden die Schnitte kurze Zeit vorsichtig erwärmt. Ich wandte diese Lösung an, weil, wie ich in einer früheren Arbeit mitgeteilt habe, das Skatol durch Erwärmung mit Salzsäure und einigen Kohlenhydraten eine schöne violette Farbenreaktion gibt. Diese Reaktion entstand nun, in dünnen Schnitten des Holzes, in den Markstrahlen und in dem Holzparenchym. In denselben Geweben entstand auch die rote Farbe durch die aetherische Pikrinsäurelösung. In den Libriformfasern war das Skatol niemals nachweisbar. Zuweilen bekommt man den Eindruck, dass einige Gefäße nach Behandlung mit Glukosesalzsäure eine violette Farbe annehmen. Hier muss jedoch ausdrücklich betont werden, dass diese violette Farbe von den Thyllen herührt, die bekanntlich blasenförmige Aussackungen der Parenchymzellen in den Gefäßen sind.

Die Untersuchungen von Ellinger und Geutzen rechtfertigen die Annahme derselben Vorstufe für das Skatol und für das Indol in Bakterienkulturen und in den Blüten der Pflanzen aus weit auseinanderstehenden Familien der *Aroideen*, *Rutaceen*, *Ternstroemiaceen* und *Oleaceen*. Diese Verbindung, welche ein allgemeiner Bestandteil von vielen Proteinen aus Pflanzen und Tieren ist, und schon den Indolkern enthält, ist das Tryptophan.

Ellinger hat festgestellt, dass das Tryptophan als eine Indolpropionsäure angesehen werden muss. Es ist auch diesen Tryptophan, dem, nach Rhode, die Reaktionen der Proteinkörper mit Paradimethylaminobenzaldehyd zugeschrieben werden müssen. Das Tryptophan ist im Pflanzen- und Tierreiche sehr verbreitet.

Für die Bildung des Tryptophans aus Proteinen sind keine starken chemischen Reaktionen oder hohe Temperaturen nötig, da diese durch einen enzymatischen Prozess leicht von Statten geht. Im Tierkörper geschieht dieses durch den Pankreassaft, in vitro kann dasselbe Resultat durch längere Einwirkung des Trypsins auf Protein, unter Asepsis, erreicht werden. Wenn nun das Tryptophan der Wirkung von Bakterien ausgesetzt wird, scheiden diese daraus, sowohl in Kulturen wie in dem Darmtraktus, Indol und Skatol ab. Das haben Ellinger und Geutzen mit Kaninchen bewiesen — bei Einführung von reinem Tryptophan in den Dickdarm dieser Tiere, bilden sich reichlich Indol und Skatol. Stets geht die Bildung von Tryptophan, das durch einen enzymatischen Prozess aus Proteinsubstanzen abgespalten wird, der des Indols und Skatols voran.

Wie ich oben erwähnte, ist das Skatol in dem *Celtis*-holz in den Markstrahlen und in dem Holzparenchym lokalisiert, d. h. in Geweben des Holzes, worin wenigstens während eines Teils des Lebens Proteinsubstanz vorkommt.

Die hier vorangehende Anwesenheit von Protein ist in Übereinstimmung mit der Annahme des Tryptophans als Vorstufe des Skatols — nur haben hier Bakterien keinen Anteil an dessen Entstehung. Ebenso wenig ist dieses bei der Bildung von Indol in Blüten der Fall. Im Vorhergehenden habe ich aber nachgewiesen, dass diese Bildung in dem Dufte bei tropischen Blüten nicht erst nach dem Pflücken stattfindet, sondern stets von den

Blütenphasen und daher auch von den physiologischen Stoffwechselforgängen während des Blütenprozesses, abhängig ist. Wahrscheinlich werden dabei auch die Proteine enzymatisch gespalten.

BATAVIA, Juli 1910.

L I T E R A T U R.

- KERNER. Pflanzenleben.
 KNUTH. Handbuch der Blütenbiologie.
 CZAPEK. Biochemie.
 EHRLICH. Med. Woche. Aprilheft, 1901.
 PORCHER und PANISSET. Comp. Rend. de la Soc. de Biol. 1909.
 HESSE. Ber. D. Chem. Ges. Bd. 32 und 33.
 SCHIMMEL u. Co. Ber. 1903, 1905.
 VERSCHAFFELT. Rec. Trav. Bot. Néerl. 1904.
 KRAUS. Ann. Buitenzorg. Vol. XIII.
 DUNSTAN. Proc. Royal Soc. London. Vol. XLVI. 1889.
 BOORSMA. Bull. du Dep. de l'Agr. aux Indes Néerl. N^o. VII
 (Pharmacol. III).
 STEENSMA. Zschr. Phys. Chem. Bd 47.
 WEEHUIZEN. Pharm. Weekbl. 1906.
 ELLINGER. Ber. D. Ch. Ges. Bd. 40.
 PORCHER. Das Tryptophan. Bioch. Zentrbl. Bd. IX, N^o.17.