

Vorkommen und Bedeutung der phenolischen Inhaltsstoffe des Obstes

Autor(en): **Herrmann, K.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène**

Band (Jahr): **50 (1959)**

Heft 3

PDF erstellt am: **13.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-983417>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

MITTEILUNGEN

AUS DEM GEBIETE DER

LEBENSMITTELUNTERSUCHUNG UND HYGIENE

VERÖFFENTLICHT VOM EIDG. GESUNDHEITSAMT IN BERN
Offizielles Organ der Schweizerischen Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie

TRAVAUX DE CHIMIE ALIMENTAIRE ET D'HYGIÈNE

PUBLIÉS PAR LE SERVICE FÉDÉRAL DE L'HYGIÈNE PUBLIQUE À BERNE
Organe officiel de la Société suisse de chimie analytique et appliquée

ABONNEMENT:

Schweiz Fr. 17.— per Jahrgang (Ausland Fr. 22.—) Preis einzelner Hefte Fr. 3.— (Ausland Fr. 4.—)
Suisse fr. 17.— par année (étranger fr. 22.—) Prix des fascicules fr. 3.— (étranger fr. 4.—)

BAND - VOL. 50

1959

HEFT - FASC. 3

Vorkommen und Bedeutung der phenolischen Inhaltsstoffe des Obstes

Von *K. Herrmann*

(Aus dem Institut für biologische Forschung, Köln-Bayenthal)

Noch vor 25 Jahren wusste man sehr wenig über die Pflanzenphenole unserer heimischen Obstarten. Nur durch die schönen Untersuchungen von *Willstätter* und seiner Schüler, die von *Robinson* und von *Karrer* weitergeführt wurden, hatte man einen Einblick in die Anthocyane der Früchte gewonnen.

Ganz allgemein waren die damaligen Kenntnisse über die Phenole der Kulturpflanzen noch gering. Selbst im Tee waren nur das (—)-Epicatechin und sein Gallussäureester aufgefunden worden¹⁾. Heute kennen wir im Tee mehr als 20 Phenole²⁾, haben durch die Arbeiten von *Roberts*³⁾ einen guten Einblick in die verwickelten Vorgänge bei der Fermentation und wissen, dass von Oxydationsprodukten der Katechine die geschmackliche Qualität des Schwarzen Tees entscheidend abhängt.

Und noch vor 10 Jahren wusste man im allgemeinen über die in Kulturpflanzen vorkommenden Phenole nicht viel mehr. Dann setzte aber eine stürmische Entwicklung ein. Sie wurde durch wesentlich verbesserte methodische Möglichkeiten, z.B. die Einführung der Papierchromatographie und der Craig-Verteilung, ausgelöst und nicht zuletzt durch die sich rasch durchsetzende Erkenntnis von der Bedeutung der Pflanzenphenole für die Verarbeitung und die

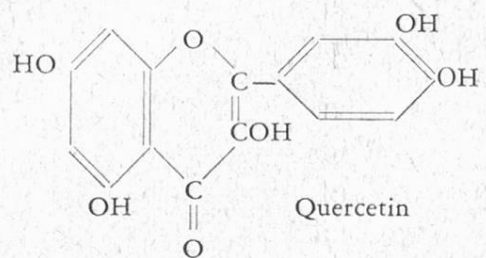
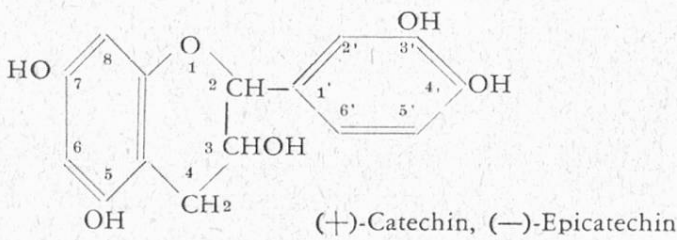
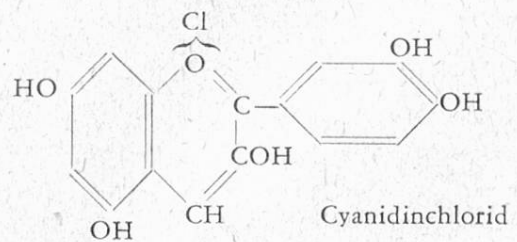
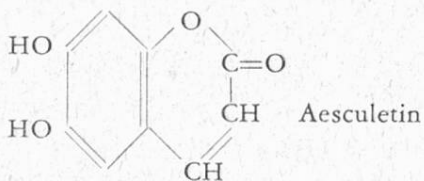
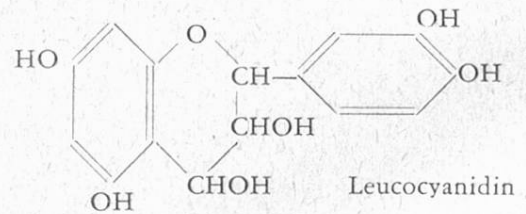
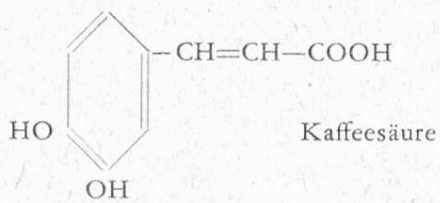
Qualität pflanzlicher Lebensmittel sowie für medizinische und phytopathologische Fragen wesentlich gefördert.

Da die Ergebnisse der Pflanzenphenolforschung, besonders hinsichtlich der praktischen Bedeutung und der praktischen Auswirkungen, über eine Vielzahl von Zeitschriften verstreut sind, die den verschiedensten Fachgebieten angehören, dürfte eine Zusammenfassung unserer bisherigen Kenntnisse berechtigt sein⁴⁾. Nicht zuletzt sollen diese Zeilen Hinweise geben und Anregungen vermitteln.

Im wesentlichen haben wir es mit folgenden Stoffklassen zu tun:

1. Oxyzimtsäuren: p-Cumarsäure, Ferulasäure, Kaffeesäure und als Chinasäureester, wie p-Cumaroylchinasäure, Chlorogensäure, Isochlorogensäure, Neochlorogensäure,
2. Oxykumarine: z.B. Aesculetin, Scopoletin und deren Glykoside Aesculin und Scopolin,
3. Katechine: z.B. (+)-Catechin, (—)-Epicatechin, (+)-Gallocatechin, (—)-Epigallocatechin und die Gallussäureester der Epiverbindungen,
4. Leukoanthocyane: z.B. Leucocyanidin,
5. Anthocyane: besonders Glykoside des Cyanidin,
6. Flavone: besonders Glykoside der Flavonole Quercetin und Kämpferol.

Die wichtigsten Vertreter der einzelnen Stoffklassen



Ihre Verteilung in den Obstfrüchten ist in Tabelle 1 angegeben.

Alle diese Verbindungen gehören zu den Phenylpropanabkömmlingen, die eine hervorragende Stellung im pflanzlichen Geschehen einnehmen.

Auf das Vorkommen einfacher Phenolkarbonsäuren, wie Gallussäure, Ellagsäure, Salizylsäure, Protocatechusäure, die besonders in älteren Arbeiten häufig genannt werden, wollen wir hier nicht eingehen. Das Auftreten der Salizylsäure erscheint uns zweifelhaft, und wir konnten es in den von uns untersuchten Früchten nicht bestätigen²³⁾.

Auch die Entstehung der Phenylpropane in der Pflanze können wir hier nicht besprechen. Auf dieses wichtige und interessante Gebiet ist viel Arbeit verwendet worden (z.B. ^{29, 61, 62}), doch konnten endgültige Aussagen noch nicht gemacht werden. Man weiss heute, dass die Bildung flavonoider Pflanzeninhaltsstoffe über die Oxyzimtsäuren erfolgt, die in irgendeiner Weise über die Shikimisäure entstehen.

Viele der erwähnten Pflanzenphenole besitzen mehr oder weniger einen praktischen Wert. Hier möchten wir unterscheiden, ob die Verbindung eine uns bekannte Bedeutung für die Pflanze selbst, eine Bedeutung für die Verwertung und Verarbeitung des Obstes oder eine medizinische Bedeutung, also einen Wert für die Gesundheit des obstessenden Menschen besitzt.

Bedeutung für den Geschmack, die Verwertung und Verarbeitung des Obstes⁶³⁾

Jedes pflanzliche Gewebe besitzt Fermente und Substrate. So enthalten unsere Obstarten neben der in allen Pflanzen vorkommenden Peroxydase eine mehr oder weniger, zum Teil sogar sehr aktive o-Polyphenoloxydase, die als kupferhaltiges Oxydationsferment bekannt ist. Räumlich getrennt davon führen die Zellen Katechine und Chlorogensäuren als Substrate¹¹⁾. Werden die lebenden Zellen zerstört, sei es durch Schnitt, Druck, Gefrieren oder Abpressen der Früchte, so werden die Fermente aus der straffen Organisation des Zellverbandes gerissen. Damit können die robusteren unter ihnen, wozu die oben genannten Oxydationsfermente zählen, eine ungesteuerte fermentative Tätigkeit entfalten.

Im Presssaft ist die erwähnte o-Polyphenoloxydase fast ausschliesslich an die Trubstoffe gebunden. Schon sehr feine Trübungen erhöhen den Fermentgehalt der Säfte beträchtlich. Durch dieses Ferment werden die Substrate mittels des Luftsauerstoffs über die Stufe des o-Chinon zu braunen kondensierten Produkten oxydiert, und zwar die Katechine am raschesten von allen Pflanzenphenolen¹¹⁾.

So sind in hellfleischigen Früchten die Katechine schuld¹¹⁾, wenn sich die frischen Produkte beim Verarbeiten oder Beschädigen braun verfärben und wenn sich tiefgefrorene Früchte, besonders Pfirsiche, beim Auftauen rasch unansehnlich bräunen.

Die Leukoanthocyane dürften sich ähnlich den Katechinen verhalten. Die Kaffee- und die Chlorogensäure werden ebenfalls ziemlich rasch oxydiert, wäh-

Tabelle 1

	Oxyzimtsäuren Oxykumarine	Katechine Leukoanthocyane
Apfel	Chlorogensäure 5-12) Isochlorogensäure 11) Neochlorogensäure 11) p-Cumaroylchinasäuren 13) Ferulasäureester 11)	(+)-Catechin 6, 11, 14) (-)-Epicatechin 6, 8, 11, 14, 15) Gallocatechin 14) Leukocyanidin-Derivat 16, 17)
Birne	Chlorogensäure 9, 11, 12) Isochlorogensäure 11, 12) Neochlorogensäure 11, 12) p-Cumaroylchinasäuren 13) Ferulasäureester 11)	(+)-Catechin 11, 15) (-)-Epicatechin 11, 15) Leukocyanidin- Derivat 17, 21, 22)
Quitte	Chlorogensäure 11) Isochlorogensäure 11) Neochlorogensäure 11) p-Cumarsäureester 11) Ferulasäureester 11)	(-)-Epicatechin 11)
Sauerkirsche	Chlorogensäure 11) Isochlorogensäure 11) Neochlorogensäure 11) p-Cumarsäureester 11)	(+)-Catechin 11) (-)-Epicatechin 11)
Süskirsche	Chlorogensäure 11, 12, 26) Isochlorogensäure 11, 12, 26) Neochlorogensäure 11, 12, 26) p-Cumarsäureester 11)	(+)-Catechin 11) (-)-Epicatechin 11)
Pflaume	Chlorogensäure 5, 11, 12, 30, 31) Isochlorogensäure 12, 31) Neochlorogensäure 11, 12, 31) p-Cumarsäureester 11) Ferulasäureester 11) Scopoletin 11)	(+)-Catechin 11) (-)-Epicatechin 11) (+)-Gallocatechin 11) Leukocyanidin-Derivat 17)
Pfirsich	Chlorogensäure 12, 35, 36, 37) Isochlorogensäure 12) Neochlorogensäure 12, 36, 37)	(+)-Catechin 35) Leukoanthocyan 38)
Aprikose	Chlorogensäure 11) Neochlorogensäure 11) Scopoletin 11)	(+)-Catechin 11) (-)-Epicatechin 11)
Brombeere	Chlorogensäure 11) Neochlorogensäure 11) Ferulasäureester 11)	(+)-Catechin 11) (-)-Epicatechin 11)
Himbeere	Chlorogensäure 11) Neochlorogensäure 11) Ferulasäureester 11)	(+)-Catechin 11) (-)-Epicatechin 11)

Anthocyane	Flavone
<p>Idaein ^{18, 19)}</p>	<p>Hyperosid ^{10, 19, 20)} Isoquercitrin ²⁰⁾ Quercitrin ²⁰⁾ Rutin ²⁰⁾ Avicularin ²⁰⁾ Quercetin-3-xylosid ²⁰⁾</p> <p>Quercetin-3-glykosid ²³⁾</p> <p>Quercetin-3-glykosid ²³⁾</p>
<p>Chrysanthem in ²⁵⁾ Anthirrinin ²⁴⁾ + 1 Cyanidinbiosid ²⁵⁾ + 1 Paeonidin-Derivat ²⁵⁾</p> <p>Chrysanthem in schwarzen Kirschen ²⁷⁾ + weiteres Cyanidin- monosid ²⁵⁾</p> <p>Keracyanin in dunkelroten Kirschen ²⁷⁻²⁹⁾</p> <p>Chrysanthem in roten Pflau- men ³⁰⁻³²⁾ + Cyanidinmonosid ²⁵⁾ + Paeonidin-Derivat ²⁵⁾</p> <p>Malvidin-3-glykosid + 2 Cyanidin- glykoside in schwarzblauen Pflau- men ²⁹⁾</p> <p>Cyanidin-3-pentoseglykosid in blauen Pflauen ³³⁾</p> <p>Chrysanthem in (?) ³⁵⁾ + 2 Cyanidinmonoside ²⁵⁾</p>	<p>Rutin in roten Kirschen ²⁹⁾</p> <p>Rutin + weiteres Quercetinglykosid in schwarzblauen Pflaumen ²⁹⁾ Quercetin ³⁴⁾ Isoquercitrin ³⁴⁾ Quercitrin ³⁴⁾ Quercetin-3-arabinsid in gelben Pflaumen ³⁴⁾</p> <p>Quercetin ³⁹⁾ Isoquercitrin ³⁹⁾ + unbekanntes Quercetinglykosid ³⁹⁾</p>
<p>Chrysanthem in ^{40, 41)} + 2 Cyanidinglykoside ²⁵⁾</p> <p>Cyanidin-3-biosid ⁴²⁾ + 3 Cyanidinglykoside ²⁵⁾</p>	

Tabelle 1 (Fortsetzung)

	Oxyzimtsäuren Oxykumarine	Katechine Leukoanthocyane
Erdbeere	Chlorogensäure ¹¹⁾ Neochlorogensäure ¹¹⁾ p-Cumarsäureester ¹¹⁾	(+)-Catechin ^{11, 14)} (+)-Galocatechin ¹¹⁾ (-)-Epigallocatechin ¹⁴⁾
Stachelbeere	Chlorogensäure ¹¹⁾ Neochlorogensäure ¹¹⁾ p-Cumarsäureester ¹¹⁾ Ferulasäureester ¹¹⁾	(+)-Catechin ¹¹⁾ (+)-Galocatechin ¹¹⁾
Rote Johannisbeere	Chlorogensäure ¹¹⁾ Neochlorogensäure ¹¹⁾ p-Cumarsäureester ¹¹⁾ Ferulasäureester ¹¹⁾	(+)-Catechin ¹¹⁾ (+)-Galocatechin ¹¹⁾
Schwarze Johannisbeere	Chlorogensäure ¹¹⁾ Neochlorogensäure ¹¹⁾ p-Cumarsäureester ¹¹⁾ Ferulasäureester ¹¹⁾	(+)-Catechin ¹¹⁾ (+)-Galocatechin ¹¹⁾
Heidelbeere		
Preisselbeere		
Wein ⁵²⁾	Chlorogensäure ^{9, 11, 12, 14, 53)} Isochlorogensäure ^{12, 14, 53)} Neochlorogensäure ^{11, 12, 54)} p-Cumarsäure ^{14, 53)}	(+)-Catechin ^{11, 14, 53, 55)} (-)-Epicatechin ^{11, 14)} (+)-Galocatechin ^{11, 55)} (-)-Epigallocatechin ^{14, 53, 55)} Epicatechingallat ⁵⁵⁾ Leukocyanidin- Derivat ^{16, 17, 56)}

Anm.: Chrysanthemिन = Cyanidin-3-monoglukosid
 Idaein = Cyanidin-3-monogalaktosid
 Keracyanin = Cyanidin-3-rhamnoglukosid
 Anthirrinin = Cyanidin-rhamnoglukosid
 Önin = Malvidin-3-monoglukosid
 Malvin = Malvidin-3,5-diglukosid

Anthocyane	Flavone
<p>Pelargonidin-3-monoglukosid ^{29, 43, 44)} + Cyanidin-3-monosid ^{25, 29)} (Fragaria vesca: Pelargonidin-3-monogalaktosid ⁴⁴⁾ + Cyanidin-3-monosid ^{25, 29)} + Paeonidin-monosid ²⁵⁾</p> <p>Cyanidin-3-monosid in roten Stachelbeeren ⁴²⁾</p> <p>Cyanidin-3-diglukosid ⁴²⁾ + Cyanidin-monosid ²⁵⁾ + Pelargonidin- oder Paeonidin-Derivat ⁴²⁾</p> <p>Chrysanthem ⁴⁶⁾ + Cyanidin-3-biosid ^{42, 46)} + 2 Delphinidin-glukoside ⁴⁶⁾</p> <p>Malvidin-3-monoglukosid ^{25, 29, 50)} Delphinidin-monoglukosid ^{25, 50)} Delphinidin-monogalaktosid ^{25, 50)} + 2 Cyanidin- ^{25, 29)} + 1 Malvidin-monosid ²⁵⁾ + Pelargonidin-3-glykosid ²⁹⁾ + Petunidin-monosid ^{25, 49)}</p> <p>Idaein ⁵¹⁾ + Cyanidin-Derivat ²⁵⁾</p> <p>Önin ^{29, 49, 53, 57-59)} Malvin ^{49, 53, 57, 58)} + Delphinidin-monoglukosid ^{25, 29, 57-59)} + Petunidin-monoglukosid ^{25, 57-59)} + Petunidin-3,5-diglukosid ^{53, 57, 58)} + Paeonidin-monoglukosid ^{57, 58)} + 2 Malvidin-Derivate ²⁵⁾ + 2 Pelargonidinglykoside ²⁹⁾ + Cyanidinglykosid ²⁹⁾</p>	<p>Quercetin ⁴⁵⁾ Kämpferol ⁴⁵⁾</p> <p>Quercetin ⁴⁷⁾ Isoquercitrin ⁴⁷⁾ Kämpferolglykoside ⁴⁸⁾ Myricetinglykoside ⁴⁸⁾ Quercetinglykoside ⁴⁸⁾</p> <p>Quercetin ^{53, 60)} Quercitrin ⁵³⁾ Rutin ⁵³⁾ Isoquercitrin ⁶⁰⁾</p>
<p>Isoquercitrin = Quercetin-3-monoglukosid Hyperosid = Quercetin-3-monogalaktosid Quercitrin = Quercetin-3-monorhamnosid Avicularin = Quercetin-3-arabinosid Rutin = Quercetin-3-rhamnoglukosid</p>	

rend andere mehrwertige Pflanzenphenole wesentlich schwächer oder nicht angegriffen werden, wie z.B. eine Reihe von Flavonolglykosiden.

Solange Ascorbinsäure (Vitamin C) vorhanden ist, reduziert diese die entstandenen o-Chinone, und erst wenn sie aufgebraucht ist, führen die o-Chinone zur Bildung der braunen Produkte. Die Verfärbung ist aber nicht nur ein Schönheitsfehler, sondern sie ist ein Zeichen tiefgreifender chemischer Veränderungen der pflanzlichen Produkte. Hiermit ist neben Geschmacksverschlechterungen oft auch eine Minderung des ernährungsphysiologischen Wertes verbunden.

Vielfältig sind die Möglichkeiten, die bisher zur Vermeidung dieser unerwünschten Erscheinungen angegeben und zum Teil in zahlreichen Patenten niedergelegt worden sind. Als wichtigste Massnahmen sind rasches Arbeiten, Zerstörung der Fermente, Zusatz von Schwefeldioxyd ⁶⁴⁾ oder ähnlicher Verbindungen sowie von Ascorbinsäure ⁶⁵⁾ und Sauerstoffentzug, z.B. durch Evakuieren oder Verwendung von Schutzgasen (Kohlendioxyd, Stickstoff) zu nennen.

Beim Frosten von Obst wird der Sauerstoff durch ein Uebergiessen mit Zuckerlösung oder ein Vermengen mit Zucker und die dadurch entstehende Saftbildung aus den Zwischenräumen des Obstes verdrängt. Werden die Fermente durch Erhitzen, z.B. in Säften durch eine Hochkurzzeit-Erhitzung in einem Plattenapparat zerstört, so ist zu beachten, dass ein Zuwenig, aber auch ein Zuviel ein qualitativ schlechteres Produkt liefern. Hier kann man nach keinem allgemeingültigen Rezept arbeiten, sondern sollte eigene Versuche entscheiden lassen.

Nur in einigen Fällen ist die fermentative Oxydation der flavonoiden Substanzen in bestimmtem Umfang erwünscht. So ist nach *Biedermann* ⁶⁶⁾ eine gewisse Oxydation der im Süssmost enthaltenen Phenole für ein abgerundetes Aroma und einen guten Geschmack des Süssmostes notwendig. Wird in raschem Tempo unter völligem Sauerstoffausschluss gemostet, so entsteht ein krautiger Geschmack, und erst durch eine schwache Oxydation bildet sich das gewünschte fruchtige Aroma. Hier haben wir eine gewisse Analogie zur Obstweinbereitung und zur Fermentation des schwarzen Tees, bei dem die geschmacklichen Qualitäten auf eine Oxydation der Katechine durch o-Polyphenoloxydase zurückgehen. Und auch beim Bier tragen Oxydationsvorgänge zum Geschmack mit bei ⁶⁷⁾.

Auch an der Verfärbung durch Eisenspuren sind die Katechine neben den Leukoanthocyanen und den Chlorogensäuren beteiligt, die als mehrwertige Phenole mit Eisensalzen blauschwarze Färbungen ergeben. Da die Reaktion sehr empfindlich ist, tritt sie auch mit Spuren von Eisen auf. So kennen wir u.a. den Weinfehler des «Schwarzen Bruchs», der durch Reaktion der mehrwertigen Phenole des Weins mit Eisenspuren entsteht. Auch Tomatenmark zeigt oft die unangenehme Eigenschaft, sich an der mit Luft in Berührung stehenden Oberfläche schwarz zu färben ^{68, 69)}. Die durch Eisen erzeugte Färbung kann mit Calciumphytat (Aferrin), dem Calciumsalz der Inositphosphorsäure, das auch zur Weinschönung eingesetzt wird, verhütet und sogar rückgängig gemacht werden.

Weiterhin ist daran zu denken, dass Flavonfarbstoffe mit Aluminiumionen intensiv gefärbte Farblacke bilden und so Verfärbungen auch mit Aluminiumgeräten entstehen können. Anthocyane bilden ebenfalls gefärbte Metallsalze, z.B. mit Zinn, Aluminium und Eisen.

Williams und Mitarbeiter ²¹⁾ berichteten, dass die Trübungen oder Niederschläge, die in Birnenweinen bisweilen entstehen, auf komplexen Leukoanthocyanen beruhen. An den Trübungen und Niederschlägen, «Bodensätzen», in Obstsäften, -weinen und -konserven sind die Leukoanthocyane allgemein beteiligt ³⁸⁾. In Erdbeerpräserven und Himbeersäften kann unlösliche Ellagsäure zu Trübungen führen ⁷⁰⁾. Vom Anthocyangehalt der Pflaumen teilten *Dickinson* und *Gawler* ³¹⁾ mit, dass er die Korrosion der Konservendosen hemmt.

Ein höherer Gehalt an Katechinen und Leukoanthocyanen, besonders ihre durch Oxydationsvorgänge entstandenen Dimeren, verleihen den Obstarten und den aus ihnen gewonnenen Produkten einen zusammenziehenden herben Geschmack. So hat sich die Züchtung bemüht, den «Gerbstoff»-Gehalt in Tafeläpfeln, -birnen und -pfirsichen zu senken. Andererseits ist ein gewisser herber (adstringierender) Geschmack z.B. in Rot- und Apfelweinen erwünscht. Auch hat man beobachtet, dass Anthocyane, welche die schöne rote oder blaue Farbe der Früchte bedingen, durch «Gerbstoffe» vor der Zerstörung bis zu einem gewissen Grade geschützt werden.

Aesculetin und Scopoletin schmecken bitter. Der Gehalt ist aber allgemein zu gering, um den Geschmack ungünstig zu beeinflussen. In von Mikroorganismen befallenen Früchten könnte ein bitterer Geschmack auf vermehrtem Kumaringehalt beruhen. Wohl bekannt ist die Bildung bitterer Kumarine von bei tieferen Temperaturen gelagerten Möhren ⁷¹⁾.

Medizinische Bedeutung

Zahlreiche Phenole werden teilweise schon seit Jahrzehnten in grossem Umfange medizinisch verwendet, z.B. Salicylsäure, Resorcin, Tannin, Adrenalin. In einer stattlichen Reihe von Arzneipflanzen, die seit Jahrhunderten, ja Jahrtausenden zum Arzneischatz der Völker gehören, sind heute Phenole als die wertgebenden Inhaltsstoffe erkannt worden. Wenn trotzdem von den meisten Pflanzenphenolen bis heute spezifische Wirkungen noch nicht bekannt sind, so besagt dies nicht, dass diese etwa ohne Wirkung sind, sondern nur, dass sie bis heute noch nicht oder ungenügend geprüft worden sind.

So kamen erst vor knapp 30 Jahren japanische Forscher ^{72, 73)} auf den Gedanken, die nach unserer heutigen Kenntnis fast in jeder Pflanze vorkommenden Flavonfarbstoffe pharmakologisch zu prüfen. Schon ein reichliches Jahrzehnt danach wurde die bedeutende Entdeckung gemacht, dass das im Pflanzenreich am weitesten verbreitete Flavonol, das Rutin (Quercetin-3-rhamnosidoglukosid) sowie die Katechine die besten Arzneimittel gegen die Kapillarbrüchigkeit und alle damit in Zusammenhang stehenden Krankheitszustände sind, wobei diese

Wirkung vielen flavonoiden Substanzen mehr oder weniger eigen sein dürfte. Seitdem haben sich Hunderte von Patenten und Tausende von Arbeiten mit diesen Stoffen befasst. Auch das Leucocyanidin soll eine Vitamin-P-Aktivität besitzen ⁷⁴.

Werden Blutgefäße brüchig, so kommt es zu Blutungen. Wenn auch diese Blutungen in vielen Fällen nicht schwerwiegender Natur sind, so können sie aber z.B. im Gehirn und im Auge lebensbedrohend werden. Es ist hier nicht der Platz, auf all die Krankheitsbilder einzugehen, bei denen Rutin oder Katechine, die man auch als Vitamin-P-Substanzen bezeichnet hat, angezeigt sind und verwendet werden, so überaus interessant dieses Gebiet auch ist. Hier müssen wir auf Uebersichten verweisen ^{75, 76}).

Fast ausschliesslich wird heute das Rutin verwendet, und zwar in allen Kulturstaaten und zum Teil in ganz erheblichen Mengen. Weiterhin ist es in zahlreichen Arzneispezialitäten enthalten. Es zeichnet sich gegenüber den Katechinen durch eine wesentlich grössere Beständigkeit aus, was für Arzneistoffe sehr wichtig ist. In der Wirkung stehen ihm die Katechine nicht nach. Im Obst sind sie natürlich völlig wirksam ⁷⁷). Das gleiche trifft vom Tee zu, dessen Abfälle in Russland bei Krankheiten eingesetzt werden, die auf Kapillarbrüchigkeit beruhen ⁷⁸).

Weiterhin zeichnen sich Phenole durch eine antimikrobielle Wirkung aus. So übt z.B. die Kaffeesäure, die eine wesentliche Komponente der Chlorogensäuren darstellt, auf grampositive Bakterien eine bakterio-statische Wirkung aus, darunter auf *Mycobacterium tuberculosis* ^{79, 80, 81}), *Staphylococcus aureus* ^{79, 82, 83}) und *Corynebacterium diphtheriae* ⁷⁹). Unterhalb pH 7,0 ist die Wirkung am stärksten, was auch auf andere Phenole zutrifft. Die Wachstumshemmung erstreckt sich ebenfalls auf *Proteus vulgaris* ⁷⁹, *Streptococcus pyogenes*, nicht aber auf *Escherichia coli*, *Salmonella typhosa* und *Shigella dysenteriae* ⁸³). «Die Wirkung der Kaffeesäure liegt an der unteren Grenze von Substanzen, die als Antibiotica bezeichnet werden. 1,44 mg Kaffeesäure entsprechen einer Oxfordeinheit Penicillin» schrieben *Stoll* und Mitarbeiter ⁸³) von der Sandoz in Basel. Von *Döpp* ⁸⁴) wurde über eine tuberkulostatische Wirkung der p-Cumarsäure berichtet, die als Chinasäureester in manchen Apfelsorten ziemlich reichlich auftritt ⁸⁵). Auch vom Quercetin ist ein deutlich hemmender Einfluss auf Mikroorganismen wiederholt experimentell geprüft worden, während die untersuchten Flavonolglykoside nur eine schwache oder keine feststellbare Wirkung zeigten ^{86, 87, 76}).

Die Wirkung ist im Vergleich mit den Antibioticis, die in der Medizin zur Bekämpfung schwerer Infektionskrankheiten eingesetzt werden, natürlich sehr gering, aber sie ist zumindest in vitro vorhanden und nachweisbar. Da die Oxyzimtsäuren auch in Zusammenhang mit der Widerstandsfähigkeit der Pflanzen gegenüber Mikroorganismen häufig diskutiert werden, wäre es an der Zeit, der antimikrobiellen Wirkung dieser und auch der anderen Pflanzenphenole eine stärkere Aufmerksamkeit zu schenken. Die experimentelle Grundlagenforschung über den Einfluss von Pflanzenphenolen auf pathogene Mikroorganismen müsste

erweitert und abgerundet werden. Nicht zuletzt sollte man prüfen, ob Pflanzenphenole, besonders die im Obst in grösserer Konzentration vorkommenden Oxyzimtsäuren und Katechine, einen günstigen Einfluss auf die Abwehrkräfte des Organismus ausüben. Hier wäre auch dem Einfluss auf Ekzeme und andere Hautaffektionen, bei denen in der Schulmedizin häufig Phenole, wie z.B. Salizylsäure, eingesetzt werden, Beachtung zu schenken.

Jedenfalls ist der Gedanke nicht von der Hand zu weisen, dass ein reichlicher Obstgenuss die Abwehrkräfte des Organismus gegen mikrobielle Angriffe verstärken kann und auch bei gewissen Hauterkrankungen eine günstige Wirkung durchaus im Bereich des Möglichen liegt.

So konnten *Stoll* und Mitarbeiter ⁸³⁾ zeigen, dass die Wirkung einer nordamerikanischen Droge, der Wurzeln von *Echinacea angustifolia* D.C., bei eitrigen Entzündungen und schlecht heilenden Wunden auf einem kaffeesäurehaltigen Glykosid, dem Echinacin beruht und «dass in der Kaffeesäure praktisch die ganze antibiotische Wirksamkeit des Glykosids enthalten ist».

Weiterhin besitzen Phenole eine schwache hypotensive (blutdrucksenkende) Wirkung, wie vom Rutin ⁸⁸⁾, den Katechinen ⁸⁹⁾, Quercitrin, Quercetin, Citrin, Naringenin und Rhamnetin ⁹⁰⁾ sowie einfachen Phenolen ⁹¹⁾ mitgeteilt worden ist. Allerdings sind die bis jetzt bekannten Ergebnisse nicht ohne Widerspruch ⁷⁶⁾.

Eine galletreibende Wirkung ist von der Ferulasäure ⁹²⁾, der Kaffee- und Chlorogensäure ^{93, 94)} und dem Cynarin (1,4-Dicaffeylchinasäure) der Artischocken ⁹⁵⁾ bekannt. Hiervon wird auch in der Heilkunde Gebrauch gemacht.

Und noch manche weitere, vom gesundheitlichen Standpunkt wünschenswerte Eigenschaften können in den Pflanzenphenolen schlummern. Sie müssen nur erweckt, erforscht werden.

So ist bekannt, dass Oxyzimtsäuren verschiedene Fermente, wie Phosphorylase ⁹⁶⁾ und Indolessigsäureoxydase ^{97, 98, 99)}, beeinflussen. Eine Wirkung auf Fermente ist mit einer physiologischen Aktivität verbunden. Die Beeinflussung des Organismus durch Arzneistoffe ist oft eine Wirkung auf Fermentsysteme.

Wir sind überzeugt, dass systematische pharmakologische Untersuchungen der phenolischen Inhaltsstoffe des Obstes zu interessanten und aufschlussreichen Ergebnissen führen können. Heute stagniert die medizinische Kenntnis der Obst-inhaltsstoffe noch immer bei dem Vitamin C. Obendrein ist es in einigen Obst-arten und -sorten, z.B. in manchen Apfelsorten, oft in so geringer Konzentration enthalten, dass man ihm keine grössere Bedeutung für die Vitamin-C-Versorgung des Menschen einräumen kann.

Eine geeignete Ernährung spielt heute mit vollstem Recht bei der Bekämpfung und nicht zuletzt der Verhütung von Krankheiten eine nicht zu unterschätzende Rolle. Hierbei nimmt das Obst einen guten Platz ein. So bedient sich die Ernährungstherapie bei Hautkrankheiten des Obstes in rohem und gekochtem Zustand sowie der Obstsäfte ¹⁰⁰⁾.

Phytopathologische Bedeutung

Zum Teil räumt man auch der Oxydation phenolischer Substrate durch Oxydationsfermente, z. B. o-Polyphenoloxydase, eine Bedeutung bei der Widerstandsfähigkeit der Kulturpflanzen gegenüber Mikroorganismen ein ^{101, 102, 103}). So konnte *Walker* ^{102, 104}) in verschiedenen Arbeiten zeigen, dass die Widerstandsfähigkeit von Zwiebeln mit gefärbten Schalen gegen die Schalenfleckenkrankheit («smudge») (*Colletotrichum circinans*) auf dem Vorkommen der Protocatechusäure und ihrer Oxydation beruht. Oxydationsprodukte der Leukoanthocyane hemmen die Polygalacturonase der Fäulnispilze in verfaulenden Äpfeln ¹⁰⁵).

In besonderem Masse war aber die Chlorogensäure Gegenstand von Untersuchungen. So soll die fermentative Oxydation der Chlorogensäure bei der Widerstandsfähigkeit der Kartoffel gegenüber Schorf (*Streptomyces scabies*) eine Rolle spielen ^{106, 107, 108}). Kaffee- und Chlorogensäure werden ebenfalls mit der Widerstandsfähigkeit der Kartoffeln gegenüber der Blattfleckenkrankheit (*Helminthosporium carbonum*) ¹⁰⁹) und den nichtpathogenen Pilzen *Cephalothecium roseum* und *Myrothecium verrucaria* ¹¹⁰) in Zusammenhang gebracht. Weiterhin sind die o-Polyphenoloxydase und die Chlorogensäure, soweit sie in genügender Konzentration vorliegt, wie in der Sorte «Aquila», gegen Mehltau (*Phytophthora infestans*) ^{111, 112, 113}) und *Fusarium nivale* ¹¹³) wirksam. So wurde das Wachstum von *Phytophthora infestans* auf Erbsenagar durch 2 mg/ml Chlorogensäure (1 mg/ml Kaffeesäure) und von *Fusarium nivale* durch 1,5 mg/ml (0,8 mg/ml) aufwärts gehemmt ¹¹³).

Bei mit Schwarzfäule (*Ceratostomella fimbriata*) befallenen Süßkartoffeln (Bataten) konnte *Uritani* ¹¹⁴) nachweisen, dass sich in dem angrenzenden Gewebe Chlorogensäure, Kaffeesäure und Kaffeesäuremethylester anreichern. Ebenfalls wurden die hemmenden Kumarine Scopoletin und Umbelliferon festgestellt ¹¹⁵). Es ist anzunehmen, dass ihre Oxydationsprodukte das Eindringen des Mycels verhindern ¹¹⁶). Eine Anreicherung von Phenolen nach Infektion ist wiederholt festgestellt worden, so auch in Kirsch- und Pfirsichblättern ¹¹⁷). Die antimikrobielle Aktivität der Möhren wurde auf Phenolkarbonsäuren und Oxyzimtsäuren zurückgeführt ¹¹⁸). Gegen Rost (*Melampsora lini*) resistente Leinsorten zeigten ein höheres Verhältnis von Chlorogensäure zu den anderen Phenolen als nicht-resistente ¹¹⁹). Ebenso wird der Anthocyangehalt durch Nährstoffmangel und durch Infektion und Beschädigung der Pflanze erhöht, bzw. tritt Neubildung dieser Farbstoffe ein ¹²⁰). Das gleiche gilt für Oxykumarine ^{121, 122}).

Nicht zuletzt stellten *Kirkham* und *Flood* ¹²³) bei ihren Untersuchungen über den Apfel- und Birnenschorf fest, dass die Sporulation des Erregerpilzes *Venturia inaequalis* durch p-Cumarsäure fast so stark wie durch Kaffee- und Chlorogensäure gehemmt wird, während Ferulasäure ohne Einfluss blieb. Besonders wirksam waren allerdings Zimt- und o-Cumarsäure. So konnte Injektion einer 0,2%igen Lösung von Natriumcinnamat (100 mg) in Schösslinge des Apfels «Cox Orange Pippin» nach 13 Tagen eine beträchtliche Resistenz erzeugen.

Das Resistenzproblem ist heute von grösster Aktualität und für die Züchtung und den Anbau von Kulturpflanzen von grösster Bedeutung^{101, 103}). So wichtig die bis jetzt erzielten experimentellen Ergebnisse auch sind, so sind diese Arbeiten doch nur ein Ansatz zur Lösung des umfassenden Problems. Viel ist auf diesem Gebiet noch umstritten. An diesem Problem arbeiten heute viele Laboratorien auf der Welt, und man sollte auf weitere Ergebnisse gespannt sein.

Zusammenfassung

In der vorliegenden Uebersicht wird das Vorkommen von Oxyzimtsäuren, Oxykumarinen, Katechinen, Leukoanthocyanen, Anthocyanen und Flavonen in Obstfrüchten genannt und die Bedeutung dieser Pflanzenphenole für den Geschmack, die Verwertung und Verarbeitung des Obstes sowie die medizinische und phytopathologische Bedeutung dieser Inhaltsstoffe gewürdigt.

Résumé

Revue des acides hydroxycinnamiques, des hydroxycoumarines, des catéchines, des leucoanthocyanines, des anthocyanines et des flavones rencontrés dans les fruits et discussion de l'importance de ces phénols végétaux tant pour le goût, la valorisation et l'utilisation industrielle des fruits que pour la médecine et la phyto-pathologie.

Summary

Review of the hydroxycinnamic acids, hydroxycoumarins, catechins, leucoanthocyanins, anthocyanins and flavones present in fruits and discussion of their importance.

Literatur

- 1) *M. Tsujimura*, Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. (Tokyo) **10**, 253 (1929), **14**, 63 (1930), **15**, 155 (1931), **26**, 186 (1935).
- 2) *K. Herrmann*, Fette Seifen einschl. Anstrichmittel **60**, 963 (1958).
- 3) *E. A. H. Roberts*, J. Sci. Food Agric. **9**, 381 (1958).
- 4) Siehe auch *E. C. Bate-Smith*, Advances Food Res. **5**, 261 (1954).
- 5) *G. Johnson, E. M. Foreman und M. M. Mayer*, Food Technol. **4**, 237 (1950).
- 6) *A. H. Williams*, Annu. Rep. Long Ashton Res. Stat. **1952**, 219; Chem. and Ind. **1953**, 540.
- 7) *A. C. Hulme*, Biochem. J. **53**, 337 (1953).
- 8) *T. Nakabayashi*, J. agric. chem. Soc. Japan **27**, 813 (1953); ref. Chem. Zbl. 1956, 12147.
- 9) *H. Tanner und H. Rentschler*, Fruchtsaftindustrie **1**, 231 (1956).
- 10) *H. Kathen*, Z. Lebensmittel-Unters. und -Forsch. **105**, 22 (1957).
- 11) *K. Herrmann*, Z. Lebensmittel-Unters. und -Forsch. **108**, 152 (1958).
- 12) *E. Sondheimer*, Arch. Biochem. Biophysics **74**, 131 (1958).
- 13) *R. A. Cartwright, E. A. H. Roberts, A. E. Flood und A. H. Williams*, Chem. and Ind. **1955**, 1062.
- 14) *K. Hennig und R. Burkhardt*, Weinberg und Keller **5**, 542, 593 (1958).
- 15) *H. W. Siegelman*, Arch. Biochem. Biophysics **56**, 97 (1955).
- 16) *G. M. Robinson und R. Robinson*, Biochem. J. **27**, 206 (1933), **28**, 1712 (1934).

- 17) *E. C. Bate-Smith*, *Biochem. J.* **58**, 122 (1954).
- 18) *I. J. Duncan* und *R. B. Dustman*, *J. Amer. chem. Soc.* **58**, 1511 (1936).
- 19) *C. E. Sando*, *J. biol. Chemistry* **117**, 45 (1937).
- 20) *H. W. Siegelman*, *J. biol. Chemistry* **213**, 647 (1955).
- 21) *M. E. Kieser*, *A. Pollard* und *A. H. Williams*, *Chem. and Ind.* **1953**, 1260.
- 22) *M. A. Joslyn* und *R. Peterson*, *Nature (London)* **178**, 318 (1956).
- 23) *K. Herrmann*, unveröffentlicht.
- 24) *K. C. Li* und *A. C. Wagenknecht*, *J. Amer. chem. Soc.* **78**, 979 (1956).
- 25) *A. Fouassin*, *Rev. Fermentat. Ind. aliment.* **11**, 173 (1956); *Chem. Zbl.* 1958, 3360.
- 26) *J. Wolf*, *Planta* **51**, 547 (1958).
- 27) *K. C. Li* und *A. C. Wagenknecht*, *Nature (London)* **182**, 657 (1958).
- 28) *R. Willstätter* und *E. H. Zollinger*, *Liebigs Ann. Chem.* **412**, 164 (1916).
- 29) *H. Reznik*, *S. B. Heidelberger Akad. Wiss., math. nat. Kl.* 1956, 2. Abh.
- 30) *T. L. Parkinson*, *J. Sci. Food Agric.* **5**, 239 (1954).
- 31) *D. Dickinson* und *J. H. Gawler*, *J. Sci. Food Agric.* **7**, 699 (1956).
- 32) *D. Dickinson* und *J. H. Gawler*, *J. Sci. Food Agric.* **5**, 525 (1954).
- 33) *G. M. Robinson* und *R. Robinson*, *Biochem. J.* **26**, 1647 (1932).
- 34) *B. L. Williams* und *S. H. Wender*, *J. Amer. chem. Soc.* **75**, 4363 (1953).
- 35) *G. Johnson*, *M. M. Mayer* und *D. K. Johnson*, *Food Res.* **16**, 169 (1951).
- 36) *J. Corse*, *Nature (London)* **172**, 771 (1953).
- 37) *J. Corse*, Vortrag London 1957, ref. *Chem. and Ind.* **1958**, 213.
- 38) *E. C. Bate-Smith*, *Qualitas Plantarum et Materiae vegetabiles* **1958**, 440.
- 39) *B. L. Williams* und *S. H. Wender*, *Arch. Biochem. Biophysics* **43**, 319 (1953).
- 40) *P. Karrer* und *B. Pieper*, *Helv. chim. Acta* **13**, 1067 (1930).
- 41) *H. T. Huang*, *Nature (London)* **177**, 39 (1956).
- 42) *G. M. Robinson* und *R. Robinson*, *Biochem. J.* **25**, 1687 (1931).
- 43) *E. Sondheimer* und *Z. I. Kertesz*, *J. Amer. chem. Soc.* **70**, 3476 (1948).
- 44) *R. Robinson* und *H. Smith*, *Nature (London)* **175**, 634 (1955).
- 45) *B. L. Williams* und *S. H. Wender*, *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 5919 (1952).
- 46) *B. V. Chandler* und *K. A. Harper*, *Nature (London)* **181**, 131 (1958).
- 47) *B. L. Williams*, *C. H. Ice* und *S. H. Wender*, *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 4566 (1952).
- 48) *P. Kajanne* und *M. Sten*, *Suomen Kemistilehti* **31 B**, 149 (1958).
- 49) *R. Willstätter* und *E. H. Zollinger*, *Liebigs Ann. Chem.* **408**, 83 (1915), **412**, 195 (1916).
- 50) *P. Karrer* und *R. Widmer*, *Helv. chim. Acta* **10**, 5 (1927).
- 51) *R. Willstätter* und *H. Mallison*, *Liebigs Ann. Chem.* **408**, 15 (1915).
- 52) Uebersicht: *M. A. Amerine*, *Advances Food Res.* **5**, 353 (1954).
- 53) *K. Hennig* und *R. Burkhardt*, *Weinberg und Keller* **4**, 374 (1957).
- 54) *C. Weurman* und *C. de Rooij*, *Chem. and Ind.* **1958**, 72.
- 55) *Ss. W. Durmischidse* und *N. N. Nutzubidse*, *Ber. Akad. Wiss. UdSSR (N.S.)* **96**, 1197 (1954).
- 56) *P. Ribéreau-Gayon*, *C. R. hebd. Séances Acad. Agric. France* **43**, 197, 596, 821 (1957).
- 57) *P. Ribéreau-Gayon*, *C. R. hebd. Séances Acad. Agric. France* **39**, 800 (1953).
- 58) *J.* und *P. Ribéreau-Gayon*, *C. R. hebd. Séances Acad. Sci.* **238**, 2114, 2188 (1954).
- 59) *P. Dupuy* und *J. Puisais*, *C. R. hebd. Séances Acad. Sci.* **240**, 1802 (1955).
- 60) *B. L. Williams* und *S. H. Wender*, *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 4372 (1952).
- 61) *E. W. Underhill*, *J. E. Watkin* und *A. C. Neish*, *Canadian. J. Biochem. Physiol.* **35**, 219, 229 (1957).

- 62) *H. Friedrich*, Pharmazie **13**, 349 (1958).
- 63) Siehe auch *K. Herrmann*, Z. Lebensmittel-Unters. und Forschung **109**, 487 (1959).
- 64) *M. A. Joslyn* und *J. B. S. Braverman*, Advances Food Res. **5**, 97 (1954).
- 65) *J. C. Bauernfeind*, Advances Food Res. **4**, 359 (1953).
- 66) *W. Biedermann*, Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **47**, 86 (1956).
- 67) *J. de Clerck* und *H. van Cauwenberge*, Wallerstein Lab. Commun. **20**, 255 (1957).
- 68) *J. F. Kefford* und *E. G. Davis*, Food Technol. Australia **7**, 267 (1955), ref. Chem. Zbl. 1956 6262.
- 69) *B. S. Bhatia*, *G. S. Siddappa* und *G. Lal*, Bull. centr. Food Technol. Res. Inst., Mysore **5**, 285 (1956), ref. Chem. Zbl. 1958 1167.
- 70) *E. C. Bate-Smith*, Chem. and Ind. B. I. F. Review **1956**, R 32.
- 71) *E. Sondheimer*, Food. Res. **22**, 296 (1957); J. Amer. chem. Soc. **79**, 5036 (1957).
- 72) *K. Akamatsu*, Jap. J. med. Sci., Trans. IV Pharmacol. **4**, Nr. 2, 48 (1930), ref. Ber. ges. Physiol. exp. Pharmakol. **62**, 443 (1930).
- 73) *F. Fukuda*, Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **164**, 685 (1932).
- 74) *J. Masquelier* und *F. Tayeau*, Bull. Trav. Soc. Pharmac. Bordeaux **88**, 168 (1950).
- 75) *A. Jeney* und *J. Uri*, Pharmazie **9**, 533 (1954).
- 76) *J. Q. Griffith jr.*, *C. F. Krewson* und *J. Naghski*, Rutin and related Flavonoids, Mack Publishing Comp. Easton, Pennsylvania 1955.
- 77) *H. Scarborough* und *A. L. Bacharach* in Vitamins and Hormones VII, Academic Press, New York 1949, S. 1-55.
- 78) *A. L. Kurssanow*, Kulturpflanze, Beiheft **1**, 29 (1956).
- 79) *M. Passerini*, *G. Mazzetti*, *L. Donatelli* und *M. Terni*, Boll. Ist. sieroterap. milanese **26**, 145 (1947).
- 80) *R. Davoli* und *M. Terni*, Boll. Ist. sieroterap. milanese **27**, 142 (1948).
- 81) *M. Terni* und *M. G. Zanelli Quarantini*, Boll. Ist. sieroterap. milanese **30**, 689 (1951), **31**, 55 (1952).
- 82) *M. Terni*, Boll. Ist. sieroterap. milanese **27**, 139 (1948).
- 83) *A. Stoll*, *J. Renz* und *A. Brack*, Helv. chim. Acta **33**, 1877 (1950).
- 84) *W. Döpp*, Arzneimittel-Forsch. **3**, 627 (1953).
- 85) *A. H. Williams*, J. Sci. Food Agric. **8**, 385 (1957).
- 86) *J. Naghski*, *M. J. Copley* und *J. F. Couch*, Science (New York) **105**, 125 (1947); J. Bacteriol. **54**, 34 (1947).
- 87) *A. A. Andersen* und *J. A. Berry*, Science (New York) **106**, 644 (1947).
- 88) *F. Lang*, Münchener med. Wschr. **98**, 1572 (1956).
- 89) *G. S. Korosa*, Pharmakol. und Toxikol. (UdSSR) **20**, Nr. 3, 66 (1957), ref. Chem. Zbl. 1958 6903.
- 90) *L. Armentano*, Z. ges. exp. Med. **102**, 219 (1938).
- 91) *P. Marquardt*, Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **201**, 234 (1943).
- 92) *H. Schoene*, Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **190**, 372 (1938).
- 93) *M. J. Gunter*, *K. S. Kim*, *D. F. Magee*, *H. Ralston* und *A. C. Ivy*, J. Pharmacol. exp. Therapeut. **99**, 465 (1950).
- 94) *E. Chabrol*, *R. Charonnat*, *M. Maximin* und *A. Bocquentin*, C. R. Séances Soc. Biol. Filiales Associées **103**, 3 (1930).
- 95) *L. Panizzi* und *M. L. Scarpati*, Nature (London) **174**, 1062 (1954).
- 96) *S. Schwimmer*, Nature (London) **180**, 149 (1957).
- 97) *W. A. Gortner* und *M. J. Kent*, J. biol. Chemistry **204**, 593 (1953), **233**, 731 (1958).
- 98) *R. S. Rabin* und *R. M. Klein*, Arch. Biochem. Biophysics **70**, 11 (1957).

- 99) *W. A. Gortner, M. J. Kent und G. K. Sutherland*, Nature (London) **181**, 630 (1958).
- 100) *S. Bommer* in H. Kalk, Die Therapie an den Berliner Universitätskliniken 15./16. Aufl., Berlin/Wien 1945, S. 623.
- 101) *B. A. Rubin und E. W. Arzichowskaja*, Biochem. Charakteristik der Widerstandsfähigkeit der Pflanzen gegenüber Mikroorganismen, Berlin 1953 (Moskau 1948), S. 48ff.
- 102) *J. C. Walker und M. A. Stahmann*, Annu. Rev. Plant. Physiol. **6**, 351 (1955).
- 103) *A. I. Uirtanen*, Angew. Chemie **70**, 544 (1958).
- 104) *J. H. Owen, J. C. Walker und M. A. Stahmann*, Phytopathology **40**, 292 (1950).
- 105) *M. Cole*, Nature (London) **181**, 1596 (1958).
- 106) *G. Johnson und L. A. Schaal*, Science (Washington) **115**, 627 (1952).
- 107) *L. A. Schaal und G. Johnson*, Phytopathology **45**, 626 (1955).
- 108) *G. Johnson und L. A. Schaal*, Phytopathology **47**, 253 (1957).
- 109) *J. Kuć, R. E. Henze, A. J. Ullstrup und F. W. Quackenbush*, J. Amer. chem. Soc. **78**, 3123 (1956).
- 110) *J. Kuć*, Phytopathology **47**, 676 (1957).
- 111) *E. Christiansen-Weniger*, Phytopathol. Z. **25**, 153 (1956).
- 112) *B. A. Rubin und W. A. Akssenowa*, Biochemie (UdSSR) **22**, 202 (1957).
- 113) *E. Valle*, Acta chem. scand. **11**, 395 (1957).
- 114) *I. Uritani*, J. agric. chem. Soc. Japan **27**, 165 (1953), ref. Chem. Zbl. 1955 1074.
- 115) *I. Uritani und I. Hoshiya*, J. agric. chem. Soc. Japan **27**, 161 (1953), ref. Chem. Zbl. 1955 1073.
- 116) *I. Uritani und K. Muramatsu*, J. agric. chem. Soc. Japan **27**, 24 (1953), ref. Chem. Zbl. 1955 2461.
- 117) *T. A. Geissman*, Arch. Biochem. Biophysics **60**, 21 (1956).
- 118) *P. de Laey und A. I. Uirtanen*, Suomen Kemistilehti **30B**, 218 (1957).
- 119) *I. A. M. Cruickshank und T. Swain*, J. exp. Botany **7**, 410 (1956).
- 120) *F. Blank*, Bot. Rev. **13**, 241 (1947).
- 121) *R. J. Best*, Austral. J. exp. Biol. med. Sci. **26**, 223 (1948).
- 122) *A. R. Spurr*, Science (Washington) **112**, 421 (1952).
- 123) *D. S. Kirkham und A. E. Flood*, Nature (London) **178**, 422 (1956).