

370. Victor Meyer und Ernst Schulze: Ueber die Einwirkung von Hydroxylaminsalzen auf Pflanzen.

(Eingegangen am 30. Juni.)

Der Chemismus der Stickstoff-Assimilation im Pflanzenorganismus ist bekanntlich noch unaufgeklärt. Wir wissen, dass Nitrate und Ammoniaksalze in die Pflanzen eintreten und in den letzteren bei der synthetischen Bildung von Eiweisssubstanzen und anderen organischen Stickstoffverbindungen Verwendung finden. Dass stickstofffreie, organische Stoffe dabei mitwirken, muss man annehmen; in welcher Weise aber der Bildungsprocess verläuft, ist ganz unbekannt. Wir kennen keine in den Pflanzen vorkommende organische Substanz, welche im Stande ist, bei niederer Temperatur die genannten Salze oder deren Bestandtheile aus verdünnten Lösungen aufzunehmen und sich mit ihnen zu verbinden.

Einen ganz anderen Charakter als jene indifferenten Salze zeigen nach den Untersuchungen des Einen von uns diejenigen des Hydroxylamins. Diese Base verhält sich organischen Sauerstoffverbindungen gegenüber äusserst aggressiv; es ist erstaunlich, mit welcher Leichtigkeit carbonylhaltige Verbindungen durch dieselbe in stickstoffhaltige Körper verwandelt werden. Die Aldehyde und Ketone der Fettreihe nehmen Hydroxylamin aus der verdünntesten wässrigen Lösung begierig auf, und wir können hinzufügen, dass auch Traubenzucker die Base mit Leichtigkeit assimiliert und sich dabei in einen stickstoffhaltigen Syrup verwandelt. Was aber diese Reaktionen besonders bemerkenswerth macht, ist die Thatsache, dass sie sich in vielen Fällen mit gleicher Leichtigkeit an den Salzen des Hydroxylamins wie an der freien Base durchführen lassen.

Wenn man nun in Betracht zieht, dass aldehydartige und ketonartige Körper im Pflanzenorganismus vorkommen¹⁾, dass auch die für die Pflanze so wichtigen Kohlehydrate zum Theil zu denselben gehören, so muss sich die Frage aufdrängen, ob vielleicht das Hydroxylamin, dessen Zusammensetzung ja in der Mitte zwischen der der beiden Nährsubstanzen Ammoniak und Salpetersäure steht, bei der Assimilation des Stickstoffs durch die Pflanzen eine Rolle spiele. Man könnte sich denken, dass im pflanzlichen Stoffwechsel die Salpetersäure durch Reduktion, das Ammoniak durch Oxydation in Hydroxylamin übergeht und dass dieses sich mit aldehyd- oder ketonartigen Körpern vereinigt.

¹⁾ Wir erinnern daran, dass nach den Beobachtungen von J. Reinke (Untersuchungen aus dem botan. Laborat. in Göttingen II, 187) in grünen Pflanzentheilen ein flüchtiger aldehydartiger Körper sich vorfindet.

Gelänge es durch Versuche Stützen für diese Annahme zu gewinnen, so würde die Assimilation des Stickstoffs begreiflicher erscheinen als bisher. Die Pflanze würde, indem sie Hydroxylamin bei gewöhnlicher Temperatur in verdünnten Lösungen verarbeitet, nichts anderes thun, als was der Chemiker im Laboratorium beim Zusammenbringen der Base mit Carbonylverbindungen nachzubilden vermag.

Bei Einwirkung des Hydroxylamins auf die genannten Verbindungen entstehen bekanntlich Oximid-Körper (Aldoxime, Acetoxime, Isonitrososäuren), welche die Gruppe $C::NOH$ enthalten; da nun bei den letzteren durch reducirende Prozesse die Oximidogruppe unter Bildung von Alaninen in die Amidgruppe übergeführt wird, so würde die synthetische Bildung von Amidkörpern in der Pflanze ebenfalls erklärlich sein.

Eine experimentelle Bearbeitung der aufgeworfenen Frage ist ohne Zweifel mit beträchtlichen Schwierigkeiten verbunden. Man könnte denken, dass vor Allen zu entscheiden sei, ob Hydroxylamin in den Pflanzen vorhanden ist oder nicht. Allein da organische Substanzen aus denjenigen Körperklassen, auf welche Hydroxylamin lebhaft einwirkt, jedenfalls in der Pflanze sich vorfinden, so ist es möglich, dass die genannte Base unmittelbar, nach ihrer Bildung aus Salpetersäure oder Ammoniak, sich mit denselben vereinigt und demnach in der Zeiteinheit nur in so geringer Menge in den Pflanzen auftritt, dass ihr directer Nachweis nicht gelingt, welcher zudem durch das gleichzeitige Vorhandensein vieler anderer Substanzen in den Extrakten erschwert ist. Die Thatsache, dass bis jetzt Hydroxylamin in Pflanzenextrakten nicht aufgefunden wurde, kann demnach kaum als ein Beweis für die Unrichtigkeit der oben ausgesprochenen Vermuthungen betrachtet werden.

Auf einem anderem Wege schien man der Lösung jener Frage näher kommen zu können; es schien angezeigt zu prüfen, ob man Pflanzen eben so gut oder vielleicht besser mit Hydroxylaminsalzen ernähren könne, wie mit Nitraten oder Ammoniaksalzen. Wir haben daher im Sommer 1883 Vegetationsversuche in wässrigen Nährstofflösungen mit Mais- und Gerstepflanzen angestellt¹⁾. Einem Theil dieser

¹⁾ Es versteht sich von selbst, dass wir bei Ausführung dieser Versuche die Vorschriften befolgten, welche von den um Ausbildung der oben genannten Methode verdienten Experimentatoren gegeben worden sind. Wir liessen die Mais- und Gerstekörner zwischen feuchtem Fliesspapier keimen; die gekeimten Samen wurden dann auf Gaze, welche über ein mit Wasser gefülltes Gefäss gespannt war, so befestigt, dass die Wurzelchen in das Wasser eintauchten. Nachdem die Keimpflänzchen eine genügende Grösse erreicht hatten, wurden sie in die Nährstofflösungen versetzt. Die letzteren befanden sich in Gläsern, welche ca. $1\frac{1}{2}$ L Flüssigkeit fassten; im Deckel derselben wurden die Pflänzchen mit Hülfe eines durchbohrten Korks und etwas Watte fest gemacht. Die Gläser waren mit einer undurchsichtigen Hülle umgeben, so dass nur

Pflanzen wurde der Stickstoff in Form eines Nitrats zugeführt, einem andern in Form eines Ammoniaksalzes, einem dritten in Form einer Hydroxylaminverbindung.

Die für die Versuche verwendete nitrathaltige Nährstofflösung enthielt in einem Liter

0.25 g	CaSO ₄ ,
0.25 g	MgSO ₄ ,
0.50 g	KH ₂ PO ₄ ,
0.15 g	NaCl,
0.80 g	Ca(NO ₃) ₂ ,

ausserdem eine ganz geringe Menge von Eisenchlorid. Zwei andere Lösungen wurden in der Weise hergestellt, dass in der obigen Mischung das Calciumnitrat durch eine äquivalente, die gleiche Stickstoffmenge enthaltende Quantität einerseits von Ammoniumsulfat, andererseits von schwefelsaurem Hydroxylamin ersetzt, im Uebrigen aber das gleiche Salzgemenge verwendet wurde; in einer vierten Mischung wurde der Stickstoff in Form von salzsaurem Hydroxylamin gegeben¹⁾. Alle Lösungen besaßen saure Reaktionen²⁾.

Ueber das Verhalten der so ernährten Pflänzchen ist folgendes zu sagen: Die Salpetersäurepflänzchen³⁾ entwickelten sich gut, trieben bald neue Blätter und hatten bis zum Abbrechen der Versuche ein durchaus gesundes Aussehen. Auch die Ammoniakpflänzchen entwickelten sich anfangs gut; später aber blieben sie hinter den Salpetersäurepflänzchen bedeutend zurück, — eine Erscheinung, welche bei derartigen Versuchen in der Regel beobachtet worden ist⁴⁾.

Die Hydroxylaminpflänzchen dagegen zeigten gar keine Fortentwicklung; ihr Wachsthum stockte, sobald sie in die hydroxylaminhaltige Lösung eingesetzt waren. Schon nach kurzer Zeit begannen die Blattspitzen einzutrocknen und nach fünf bis sechs Tagen waren die Pflänzchen abgestorben.

der obere Theil der Pflänzchen, nicht die in die Lösung eintauchenden Wurzeln vom Licht getroffen wurden. Wir stellten dieselben in den Fenstern eines nach Süden gelegenen Zimmers auf. Die Nährstofflösungen wurden jede Woche erneuert.

¹⁾ Die zur Verwendung gekommenen Hydroxylaminsalze enthielten etwas Ammoniak; doch war der Gehalt daran nur unbedeutend.

²⁾ Unsere Versuche sind angestellt worden, bevor O. Löw seine interessanten Experimente über die Einwirkung des Hydroxylamins auf Algen veröffentlicht hatte (Pflüger's Arch. f. die ges. Physiologie Bd. 32, 113).

³⁾ Man möge uns gestatten, der Kürze halber diese Bezeichnung für die in der nitrathaltigen Nährstofflösung gezogenen Pflanzen zu gebrauchen und in analoger Weise auch die andern Pflänzchen zu bezeichnen.

⁴⁾ Man vergl. A. Mayer, *Agric. Chem.*, 2. Aufl., I, S. 172.

Dieses Resultat veranlasste uns noch, einige von denjenigen Pflänzchen, welche bisher in der nitrathaltigen Lösung vegetirt hatten, in die hydroxylaminhaltige Lösung zu versetzen. Auch diese waren nach fünf bis sechs Tagen abgestorben.

Pflanzen der gleichen Art, welche mit ihren Wurzeln in destillirtes Wasser eingesetzt waren, entwickelten sich weit besser als die Hydroxylaminpflänzchen; sie trieben einige Blätter und erwiesen sich noch als gesund, als jene schon zu Grunde gegangen waren.

Die Ergebnisse dieser Versuche lassen sich wohl nur durch die Annahme erklären, dass Hydroxylaminsalze Gifte für die Pflanzen sind — wie diese Salze nach den Versuchen Bertonis¹⁾ auch auf Thiere eine giftige Wirkung haben.

Einige weitere, allerdings nur beiläufige Versuche ergaben, dass Hydroxylaminsalze auch in stark verdünnten Lösungen antiseptisch wirken. Von einer wässerigen Gelatinelösung blieb ein mit etwas Hydroxylamin versetzter Theil mehrere Wochen hindurch bei Sonnentemperatur anscheinend unverändert, während die übrige Lösung bald faulig und übelriechend wurde. Aehnlich verhielt sich ein wässriger Heuextrakt; derselbe blieb nach Zusatz von etwas Hydroxylaminsalz klar, während er ohne solchen Zusatz bald trübe wurde und sich mit Schimmel bedeckte.

Soll man nun das Ergebniss dieser Versuche als einen Beweis für die Unrichtigkeit der in Betreff der Mitwirkung des Hydroxylamins bei der Stickstoffassimilation von uns ausgesprochenen Vermuthungen ansehen?

Die Berechtigung einer solchen Schlussfolgerung erscheint doch noch fraglich. Es ist begreiflich, dass ein so reaktionsfähiger Körper, wie das Hydroxylamin, schädlich zu wirken im Stande ist, wenn man ihn in grösseren Mengen durch die Wurzeln in die Pflanzen einführt²⁾. Die Sachlage kann eine ganz andere sein, wenn der genannte Körper in gewissen Theilen der Pflanze bei der Bildung stickstoffhaltiger organischer Körper auf Kosten des Stickstoffs von Nitraten und Ammoniaksalzen nur als Uebergangsprodukt auftritt. Es sei daran erinnert, dass z. B. Peptone³⁾ eine giftige Wirkung ausüben, wenn man eine Lösung derselben in die Adern eines Thieres

1) *Gazetta chimica* 1882, S. 199; diese Berichte XV, 2272.

2) Wenn das Hydroxylamin sich, wie O. Löw aus seinen oben erwähnten Versuchen schliesst, mit Eiweissstoffen zu verbinden vermag, so würde eine solche Erscheinung besonders leicht verständlich sein.

3) *Archiv für Anatomie und Physiologie* 1880, S. 33 sowie diese Berichte XIII, 935.

einspritzt, während sie doch zugleich im Thierkörper als nothwendige Zwischenprodukte bei der Verdauung entstehen.

Die von uns aufgeworfene Frage darf daher wohl auch jetzt noch als eine diskutirbare bezeichnet werden.

Zürich, im Juni 1884.

371. Victor Meyer und Hans Kreis: Ueber die Homologen des Thiophens.

(Eingegangen am 30. Juni.)

Während die Darstellung kohlenstoffreicherer Thiophenderivate nach den Methoden, welche Bayer, sowie Friedel und Crafts für Synthesen in der aromatischen Reihe beschrieben haben, mit Erfolg durchgeführt ist¹⁾, liegt bisher noch kein Versuch vor, die Homologen des Thiophens nach der Wurtz-Fittig'schen Methode zu gewinnen. Der Grund hierfür war die schwierige Beschaffung von Monobromthiophen; denn bei der Bromirung des Thiophens bildet sich reichlich Dibromthiophen neben nur äusserst geringen Mengen der Verbindung C_4H_2BrS . Diese Schwierigkeit ist beseitigt, seitdem G. Dyson und der Eine von uns gefunden haben, dass sich das

Monojodthiophen, C_4H_3JS ,

mit grösster Leichtigkeit darstellen lässt²⁾.

Jod und Jodsäure, oder besser Jod und Quecksilberoxyd, welche auf Benzol erst in höherer Temperatur einwirken, verwandeln das

¹⁾ A. Comey, diese Berichte XVII, 790; A. Peter, diese Berichte XVII, 1341.

²⁾ Hr. Dyson, welcher leider durch Weggang von Zürich genöthigt war, seine Arbeit abzubrechen, hat das Monojodthiophen und das schön krystallisirende Dijodthiophen, $C_6H_2J_2S$, rein dargestellt und analysirt: das Verfahren erlaubt ohne Zweifel auch 3 und 4 Atome Jod in das Thiophen einzuführen. Ueber diese Körper theilt mir Hr. Dyson Folgendes mit:

Monojodthiophen. Analyse:

	Berechnet	Gefunden
S	15.2	15.4 pCt.
J	60.4	59.9 »

Dijodthiophen: In ganz analoger Weise mit der entsprechenden Menge Jod und Quecksilberoxyd erhalten, bildet weisse Krystalle vom Schmelzpunkt 40.5⁰. Analyse:

	Berechnet	Gefunden	
S	9.5	9.8 pCt.	
J	75.5	75.6 »	V. Meyer.