

187. E. Schulze: Ueber die Bildung stickstoffhaltiger organischer Basen beim Eiweisszerfall im Pflanzenorganismus.

(Eingegangen am 14. April.)

E. Drechsel¹⁾ hat die schöne Entdeckung gemacht, dass beim Kochen von Casein mit Salzsäure und Zinnchlorür neben Ammoniak und Amidosäuren auch organische Stickstoffverbindungen von basischer Beschaffenheit sich bilden; M. Siegfried²⁾ zeigte in einer auf Veranlassung Drechsel's ausgeführten Arbeit, dass man dieselben Produkte nach den gleichen Verfahren auch aus pflanzlichen Eiweissstoffen darstellen kann. Diese Wahrnehmungen verleihen der Thatsache, dass auch unter den im Pflanzenorganismus auf Kosten von Eiweisssubstanzen entstehenden Producten organische Basen nachzuweisen sind, ein erhöhtes Interesse.

Wenn man Keimlinge von *Lupinus luteus*, *Soja hispida* und *Cucurbita pepo*, nachdem sie 12—14 Tage im Dunkeln vegetirt haben und dabei reich an Asparagin und anderen Eiweisszersetzungsproducten geworden sind, mit Wasser extrahirt und die Extracte nach möglichst vollständiger Entfernung der Eiweissstoffe³⁾ mit Phosphorwolframsäure versetzt, so erhält man Niederschläge, welche beträchtliche Stickstoffmengen einschliessen und bei der Zerlegung mittelst Kalkmilch organische Basen liefern. Sowohl aus den Lupinen- wie aus den Kürbis-Keimlingen vermochte ich auf diesem Wege eine stickstoffreiche Base abzuscheiden, welche ich unter Mitwirkung von E. Steiger untersucht und Arginin genannt habe.⁴⁾ Aus den Sojakeimlingen habe ich zwar den gleichen Körper noch nicht isoliren, aber es doch sehr wahrscheinlich machen können, dass, wenn nicht die gleiche, so doch eine ähnliche Base auch hier sich vorfindet⁵⁾. Das Arginin bildet sehr gut krystallisirende Salze; aus der Zusammensetzung derselben leitet sich für die freie Base die Formel $C_6H_{14}N_4O_2$ ab, welcher ein Stickstoffgehalt von 32.18 pCt. entspricht. Es findet sich in den Kürbiskeimlingen nur in geringer Menge, in den Lupinenskeimlingen dagegen in so grosser Quantität, dass es in diesen nur auf Kosten der Eiweisssubstanzen entstanden sein kann.

Den Beweis dafür lieferte insbesondere ein Versuch, bei dessen Ausführung Lupinensamen von vorzüglicher Qualität (gut ausgereift und sehr keimfähig) zur Verwendung kamen. Die Analyse zeigte, dass in denselben nur 2.5 pCt. des Gesamtstickstoffs auf

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 3098; Jour. f. prakt. Chemie [2], 39, 425.

²⁾ Diese Berichte XXIV, 418.

³⁾ Zur Ausfällung derselben kann man Gerbsäure verwenden.

⁴⁾ Diese Berichte XIX, 1177; Zeitschrift für physiolog. Chemie 11, 43.

⁵⁾ Vgl. Zeitschr. f. physiolog. Chemie, 12, 409 und 410.

nichtproteinartige Verbindungen fielen.¹⁾ Ich liess diese Samen keimen und die Keimlinge bei Lichtabschluss auf Gazenetzen sich entwickeln, welche über flache, mit destillirtem Wasser gefüllte Glasgefässe gespannt waren. Ungefähr 14 Tage nach Beginn der Keimung wurde der Versuch beendet. Die Cotyledonen wurden nun von den Keimlingen abgetrennt und zur Verhütung postmortaler Zersetzungen sofort in absoluten Alkohol geworfen; nach mehrwöchentlichem Verweilen unter letzteren wurden sie herausgenommen und in einen Exsiccator über concentrirte Schwefelsäure gebracht; sie trockneten nun rasch zu einer wenig gefärbten, leicht zerreiblichen Masse aus. Die übrigen Theile der Keimlinge wurden in der gleichen Weise behandelt (selbstverständlich nimmt der Weingeist gewisse Bestandtheile der Keimlinge auf, so dass bei der Analyse der letzteren der Stoffgehalt der weingeistigen Lösung berücksichtigt werden muss). Ich habe nun den in Alkohol unlöslichen Theil von 31.14 g Cotyledonen (wasserfrei) nach dem von E. Steiger und mir²⁾ beschriebenen Verfahren auf Arginin verarbeitet. Ich erhielt 2.42 g rohes, salpetersaures Arginin. Dasselbe wurde zur Reinigung in die in kaltem Wasser schwer lösliche Kupferverbindung $(C_6H_{14}N_4O_2)_2Cu(NO_3)_2 + 3H_2O$ ³⁾ übergeführt. Von letzterer erhielt ich 2.227 g = 1.314 g Arginin. Die im Untersuchungsmaterial im Ganzen vorhandene Argininmenge muss noch beträchtlich grösser gewesen sein, denn die Ausfällung der genannten Base durch Phosphorwolframsäure sowie die Gewinnung ihres salpetersauren Salzes und der im Vorigen genannten Kupferverbindung sind nicht ohne beträchtliche Verluste zu bewerkstelligen. Wollte man aber auch die der Wahrscheinlichkeit ganz und gar widersprechende Annahme machen, dass solche Verluste nicht stattfanden, so würde sich doch aus den obigen Zahlen für die Trockensubstanz der Cotyledonen noch ein Arginingehalt von 4.22 pCt. berechnen und es würde die auf diese Base fallende Stickstoffmenge 1.357 pCt. der Cotyledonen-Trockensubstanz oder 11.0 pCt. vom Gesamtstickstoff der letzteren⁴⁾ betragen. Unter der Voraussetzung, dass die übrigen Keimpflanzen-Theile gar kein Arginin enthielten, würde sich ferner nach einer Rechnung, deren einzelne Daten ich an anderem Orte mittheilen werde, für die ganzen Keimlinge (Cotyledonen und übrige Theile) ein Arginingehalt von 1.72 pCt. berechnen; vom Ge-

¹⁾ Alle hier und im Folgenden angegebenen Procentzahlen beziehen sich auf die von den Schalen befreiten Samen und Keimlinge.

²⁾ Zeitschrift f. physiolog. Chemie 11, 44 und 45. Das Arginin findet sich, wenn nicht ausschliesslich, so doch jedenfalls der Hauptsache nach in diesem Theil der Keimlinge vor.

³⁾ Beschrieben ebendasselbst, 51 und 52.

⁴⁾ Die Trockensubstanz der Cotyledonen enthielt 12.33 pCt. Stickstoff.

sammststickstoff der Keimlinge würden in diesem Falle 4.8 pCt. auf Arginin fallen. Da nun die in den ungekeimten Samen enthaltenen nichtproteinartigen Stickstoffverbindungen nur 2.5 pCt. des Gesamtstickstoffs einschliessen, so können dieselben nicht die Stickstoffmenge geliefert haben, welche nach 14tägiger Dauer der Keimung in Form von Arginin sich vorfand¹⁾; an der Bildung dieser Base müssen demnach die Proteinstoffe betheiligt gewesen sein²⁾. Von den letzteren kommen hier aber nur die als Reservestoffe in den Cotyledonen abgelagerten Eiweisssubstanzen (Conglutin etc.) in Betracht, welche während der bei Lichtabschluss erfolgenden Entwicklung der Keimlinge eine rasche, mit der Bildung von Asparagin und von Amidosäuren verbundene Zersetzung erleiden; denn Nuclein und andere in Verdauungsflüssigkeit unlösliche Proteinstoffe finden sich in den Lupinensamen nur in so geringer Menge vor, dass die in ihnen enthaltene Stickstoffquantität wieder nicht ausreicht, um den Stickstoff des Arginins zu liefern.

Die im Vorigen mitgetheilte Rechnung, nach welcher der Arginin-gehalt der Keimlinge nur 1.72 pCt. betrug, basirt auf den allerungünstigsten Voraussetzungen; man darf es, wie schon oben erwähnt wurde, als zweifellos betrachten, dass mehr Arginin vorhanden war und dass demnach auf dasselbe ein höherer Bruchtheil des Gesamtstickstoffs fiel. In Uebereinstimmung damit steht es, dass der in einem eiweissfreien Keimpflanzenextract durch Phosphorwolframsäure hervor-gebrachte Niederschlag nicht weniger als 20 pCt. vom Gesamtstickstoff der Keimlinge einschloss. Allerdings gehen in diesen Niederschlag auch Körper der Xanthin- und Hypoxanthin-Gruppen, Cholin, Alkalöide und Peptone ein; es lässt sich aber nachweisen, dass der Gehalt der Lupinenkeimlinge an diesen Stickstoffverbindungen ein sehr niedriger ist, und dass demnach der grössere Theil der in jenem Niederschlag enthaltenen Stickstoffmenge entweder auf Arginin allein oder auf diese Base und andere ihr verwandte Stoffe fallen muss. Es ist aber unmöglich, dass Stickstoffverbindungen, welche einen so beträchtlichen Theil des Gesamtstickstoffs einschliessen, ohne Betheiligung der Eiweisssubstanzen in den Keimlingen sich gebildet haben.

Diese Resultate, denen ich noch die Ergebnisse einiger anderer an Keimpflanzen gemachten Beobachtungen anreihen könnte, führen zu der Schlussfolgerung, dass auf Kosten von Eiweissstoffen in Keim-

¹⁾ Es ist dabei zu beachten, dass die in einem bestimmten Samen-Quantum enthaltene absolute Stickstoffmenge während des Keimungsvorgangs nur eine unwesentliche Veränderung erleidet und sich jedenfalls nicht vergrössert; denn die unter den beschriebenen Bedingungen sich entwickelnden Keimlinge sind nicht im Stande, Stickstoff von aussen aufzunehmen.

²⁾ Es muss, mit anderen Worten, der Stickstoff des Arginins vorher ganz oder theilweise Bestandtheil von Proteinstoffen gewesen sein.

pflanzen organische Basen sich bilden können. Freilich ist damit noch nicht bewiesen, dass diese Basen beim Zerfall der Eiweissmoleküle unmittelbar entstehen; es wäre denkbar, dass sie erst aus irgend welchen uns noch unbekanntem primären Spaltungsproducten der Eiweisskörper in den Pflanzen sich bilden. Doch kann die erstere Annahme wohl für die wahrscheinlichere gelten, seitdem wir durch Drechsel's und Siegfried's Arbeiten wissen, dass man auch beim Kochen der Eiweissstoffe mit Salzsäure basische Kohlenstoffverbindungen erhält.

Bei dieser Sachlage gewinnt auch die Frage nach der Constitution des Arginins ein erhöhtes Interesse. In der Zusammensetzung unterscheidet sich dasselbe vom dem durch Drechsel aus Eiweissstoffen erhaltenen Lysatin = $C_6H_{13}N_3O_2$ nur durch Mehrgehalt von einem Atom Stickstoff und einem Atom Wasserstoff im Molekül. Ueber seine Spaltungsproducte hoffe ich bald nähere Mittheilungen machen zu können. Auch werde ich zu ermitteln suchen, ob etwa neben Arginin noch andere Basen als Producte des gleichen Zersetzungsvorgangs in den Keimpflanzen auftreten.

Zürich. Agriculturchemisches Laboratorium des Polytechnikums.

188. C. Liebermann: Ueber Allozimmtsäure.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Meine Absicht, das gegenseitige Verhältniss zwischen Allo- und Isozimmtsäure aufzuklären, habe ich bisher deshalb nicht ausführen können, weil es mir seither nicht wieder gelungen ist, in den Besitz von Isozimmtsäure zu kommen. Bei der letzten grösseren Aufarbeitung von Rohmaterial — welches technisch in derselben Weise wie dasjenige gewonnen war, in dem ich zuerst die Allozimmtsäure auffand — erhielt ich nämlich gar keine Iso-, sondern nur Allozimmtsäure; sei es, dass das Material diesmal überhaupt keine Isozimmtsäure enthielt, oder, was wahrscheinlicher, dass die abgeänderten Reinigungsverfahren die Umwandlung von Iso- in Allozimmtsäure bewirkt hatten, oder endlich, dass die Unterschiede beider Säuren wesentlich nur physikalische sind, und dann auch die Umlagerung von physikalischen Bedingungen abhängt.

Bis ich aus neuem Rohmaterial wieder Isozimmtsäure beschafft haben werde, mag aber das Folgende zur besseren Kenntniss der Allozimmtsäure mitgetheilt werden.