

98. E. Schulze: Ueber das Vorkommen von Guanidin im Pflanzenorganismus.

(Eingegangen am 22. Februar.)

Vor einem Jahre habe ich in diesen Berichten¹⁾ darauf hingewiesen, dass die Untersuchung der organischen Basen, welche in Keimpflanzen neben Asparagin, Glutamin und anderen Eiweisszersetzungsproducten sich vorfinden, ein erhöhtes Interesse darbietet, seit E. Drechsel²⁾ unter den bei Spaltung der Eiweissstoffe mittelst Salzsäure entstehenden Producten basische Kohlenstoffverbindungen, nämlich das Lysatin und das Lysin, aufgefunden hat. Ich vermochte zu zeigen, dass eine in etiolirten Lupinen- und Kürbiskeimlingen von mir entdeckte stickstoffreiche Base, das Arginin, als ein während des Keimungsvorganges auf Kosten von Eiweissstoffen entstehendes Product zu betrachten ist und dass dasselbe gleich dem Lysatin beim Erhitzen mit Barytwasser Harnstoff liefert.³⁾ Es erschien nun wünschenswerth, noch einige andere Keimpflanzen auf das Vorhandensein von Arginin zu prüfen. Versuche, welche ich zu diesem Zweck mit den etiolirten Keimlingen der Wicke (*Vicia sativa*) anstellte, führten zu dem unerwarteten Resultat, dass in diesen Keimlingen Guanidin sich vorfindet.

Der Nachweis dieses Körpers gelang in folgender Weise: Wickenkeimliuge, welche drei Wochen lang im Dunkeln vegetirt hatten, wurden getrocknet, sodann fein zerrieben und in der Wärme mit 92procentigem Weingeist extrahirt. Der durch Filtration vom Ungelösten getrennte Extract wurde der Destillation unterworfen, der dabei verbliebene Rückstand mit Wasser behandelt, die trübe Flüssigkeit mit etwas Gerbsäure, sodann mit Bleiessig versetzt und nun aufs Filter gebracht. Aus der vom Bleiniederschlag abgelaufenen Flüssigkeit fällte ich durch Schwefelsäure das Blei aus und fügte sodann eine wässrige Phosphorwolframsäure-Lösung hinzu. Es entstand ein starker Niederschlag, welcher abfiltrirt, mit verdünnter Schwefelsäure gewaschen, zwischen Fliesspapier stark abgepresst und sodann durch Behandlung mit kalter Kalkmilch zerlegt wurde.⁴⁾ Die von den unlöslichen Kalkverbindungen abfiltrirte alkalische Lösung wurde, nachdem Kohlensäure eingeleitet und der durch letztere hervorgebrachte

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 1098.

²⁾ Diese Berichte XXIII, 3098, sowie Archiv für Anatomie und Physiologie 1891, physiologische Abtheilung S. 248.

³⁾ Diese Berichte XXIV, 1098 und 2701. Die Untersuchung über die Spaltung des Arginins habe ich in Verbindung mit A. Likiernik ausgeführt.

⁴⁾ Es wurde ein wenig Barythydrat zugesetzt, um die vorhandene Schwefelsäure in eine völlig unlösliche Verbindung überzuführen.

Niederschlag durch Filtration beseitigt worden war, mit Salpetersäure möglichst genau neutralisirt und sodann im Wasserbade bei gelinder Wärme zu dünnem Syrup eingedunstet. Aus letzterem schieden sich nach einiger Zeit blättrige Krystalle aus. Dieselben wurden von der Mutterlauge getrennt, zur Reinigung zunächst in heissem 95 procentigem Weingeist gelöst, aus der filtrirten Lösung durch Eindunsten wieder gewonnen und sodann aus Wasser umkrystallisirt.

Das so gewonnene Product, welches sich als ein salpetersaures Salz erwies, zeigte folgendes Verhalten: Beim Erhitzen im Glasröhrchen zersetzte es sich in ziemlich heftiger Reaction ohne Kohleabscheidung unter Entwicklung von stark ammoniakalischen Dämpfen; beim Erhitzen mit Kupferoxyd lieferte es Kohlensäure. In kaltem Wasser war es ziemlich schwer löslich; die neutral reagirende Lösung gab folgende Reactionen: Mit Phosphorwolframsäure gab sie einen weissen feinpulverigen Niederschlag. Durch Phosphormolybdänsäure und Jodquecksilber-Jodkalium wurde nichts gefällt.¹⁾ Eine mit Kalilauge versetzte Lösung von Jodquecksilber-Jodkalium (das sog. Nessler'sche Reagens) erzeugte einen starken weissen Niederschlag. Auf Zusatz von Oxalsäure schieden sich nach kurzer Zeit kleine farblose Krystalle, auf Zusatz von Goldchlorid tiefgelbe kleine Nadeln aus. Pikrinsäure brachte eine gelbe krystallinische Fällung hervor.

Genau das gleiche Verhalten zeigt salpetersaures Guanidin (in Betreff der Reaction mit Nessler'schen Reagens vgl. man die nachfolgende Mittheilung).

Durch Natriumhypobromit wurde das in oben beschriebener Weise aus den Wickenkeimlingen erhaltene Salz unter Gasentwicklung zersetzt. Ich bestimmte die Gasmenge im Azotometer²⁾ und erhielt dabei folgendes Resultat:

0.100 g Substanz gaben 18.8 ccm Gas bei 731 mm Quecksilberdruck und 15° C.

Aus 0.100 g reinem salpetersaurem Guanidin erhielt ich unter den gleichen Versuchsbedingungen in zwei Bestimmungen 18.8 und 19.0 ccm Gas, im Mittel also 18,9 ccm. Die Uebereinstimmung war also eine fast vollständige.³⁾

¹⁾ Beim Verdunsten der mit Phosphormolybdänsäure versetzten Lösung schied sich aber eine schwer lösliche Verbindung aus.

²⁾ Ich benutzte die von P. Wagner (Zeitschrift f. analytische Chemie, 13, 383) beschriebene Modification des Azotometers. Auch die für den Versuch verwendete bromirte Natronlauge war nach Angabe des Genannten hergestellt.

³⁾ Bringt man an obigen Zahlen auf Grund der Dietrich'schen Tabelle eine Correction für die von der bromirten Natronlauge absorbirte Stickstoffmenge an, so ergibt sich, dass 0.100 g salpetersaures Guanidin im Mittel

Einen Theil des Nitrats verwandelte ich nun in das Carbonat, indem ich die wässrige Lösung des ersteren mit Phosphorwolframsäure versetzte, den dabei erhaltenen Niederschlag (nach dem Abfiltriren und Auswaschen) durch Kalkmilch zerlegte und die von den unlöslichen Kalkverbindungen abfiltrirte Flüssigkeit im Wasserbade eindunstete, nachdem sie zuvor mit Kohlensäure gesättigt und hierauf noch einmal filtrirt worden war. Das so erhaltene Carbonat krystallisirte leicht und war unlöslich in Weingeist. Mit demselben wurden noch zwei Guanidin-Reactionen angestellt. Die eine Reaction beruht auf der von E. Baumann¹⁾ entdeckten Synthese von Guanylharnstoff (Dicyandiamidin) aus Guanidincarbonat und Harnstoff und besteht darin, dass man ein Gemenge dieser Substanzen eine Zeit lang vorsichtig erhitzt, die Schmelze sodann in Wasser löst und dieser Lösung zuerst Natronlauge, hierauf eine geringe Menge von Kupfersulfat zusetzt; es entsteht dann ein rosenrother Niederschlag. Die zweite Reaction ist von E. Bamberger²⁾ angegeben und beruht auf dem Verhalten des cyanursäuren Guanidins. Man setzt einer kochenden Cyanursäure-Lösung Guanidincarbonat bis zum Aufhören der Kohlensäure-Entwicklung zu. Bald nach dem Erkalten scheiden sich dann lange feine Nadeln des cyanursäuren Salzes aus. Das von mir dargestellte Carbonat gab beide Reactionen.

Schliesslich wurde noch das Chloraurat der Base, dargestellt durch Versetzen einer wässrigen Lösung des Nitrats mit Goldchlorid, der Analyse unterworfen. Dabei ergaben sich folgende Resultate:

a) 0.2405 g Substanz (bei 95° getrocknet) gaben 0.1180 g Gold und 0.344 g Clorsilber.³⁾

b) 0.3220 g Substanz gaben 0.159 g Gold.

c) 0.3350 g Substanz gaben nach der Methode von Kjeldahl 0.03367 g Stickstoff.

19.41 ccm Stickstoff bei 731 mm Quecksilberdruck und 15° C. = 0.0219 g Stickstoff geliefert hat. Dies entspricht der Annahme, dass $\frac{2}{3}$ des im Guanidin enthaltenen Stickstoffs durch Natriumhypobromit in Freiheit gesetzt werden. Zu dem gleichen Resultat ist F. Emich (Monatshefte für Chemie, 12, 23) gelangt.

¹⁾ Diese Berichte VII, 446; vgl. auch die in der folgenden Anmerkung citirte Abhandlung.

²⁾ Diese Berichte XX, 68.

³⁾ Bei Ausführung dieser Bestimmungen wurde aus der Lösung des Golddoppelsalzes in heissem Wasser das Gold durch Schwefelwasserstoff ausgefällt. Das Filtrat vom Schwefelgold befreite ich durch Eintröpfeln von Kupfersulfatlösung vom Schwefelwasserstoff, filtrirte und fällte sodann mit Silbernitrat.

Diese Zahlen entsprechen der Formel des salzsauren Guanidin-Goldchlorids = $\text{CH}_5\text{N}_3 \cdot \text{HCl} \cdot \text{AuCl}_3$, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

	Berechnet	Gefunden			pCt.
		I	II	III	
C	3.01	—	—	—	
H	1.50	—	—	—	,
N	10.53	—	—	10.05	,
Au	49.37	49.06	49.38	—	,
Cl	35.59	35.38	—	—	,

Die im Vorigen mitgetheilten Versuchsergebnisse machen es zweifellos, dass die aus den Wickenkeimlingen abgeschiedene Base Guanidin ist. Das Vorkommen dieser dem Harnstoff sehr nahe stehenden Stickstoffverbindung in einer Pflanze ist aber eine Thatsache, welche wohl Interesse beanspruchen kann.

Ich vermochte das Guanidin aus mehreren Vegetationen von Wickenkeimlingen, welche nacheinander zur Untersuchung gelangten, zu isoliren. Die Ausbeute war nur gering; um ein Gramm salpetersaures Guanidin zu erhalten, musste ich ungefähr 3 Kilogramm trockner Wickenkeimlinge verarbeiten.

Ueber die Entstehungsweise des Guanidins in den Keimlingen lässt sich zur Zeit etwas Bestimmtes nicht aussagen; doch sei hier daran erinnert, dass diese Base nach F. Lossen¹⁾ bei der Oxydation von Eiweissstoffen in geringer Menge sich bildet.

Aus ungekeimtem Wickensamen konnte ich kein Guanidin abscheiden.

99. E. Schulze: Zum Nachweis des Guanidins.

(Eingegangen am 22. Februar.)

Zur Identificirung des aus den Wickenkeimlingen abgeschiedenen Guanidins (vergl. die vorhergehende Mittheilung) habe ich u. A. eine Reaction dieser Base benutzt, welche bisher noch nicht bekannt gewesen zu sein scheint, nämlich die Fällung, welche das Nessler'sche Reagens in Guanidin-Lösungen hervorbringt. Da diese Reaction sich neben den schon länger bekannten Hilfsmitteln mit Vortheil zum Nachweise des Guanidins verwenden lässt, so sei es mir gestattet über dieselbe hier noch einige Angaben zu machen.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 201, 366.