

riechender Dämpfe. Es bildet sich dabei eine braunrothe, dicke Flüssigkeit, welche sich nach Zusatz von 95 procentigem Alkohol trübt und gelbe, fettige Flocken abscheidet. Die Lösung nimmt rothe Färbung an, welche nach einiger Zeit in's Gelbe übergeht. Das Rosenöl giebt dagegen, mit concentrirter Schwefelsäure gemischt, zwar ebenfalls eine braunrothe Mischung, diese löst sich aber in Alkohol klar und fast farblos auf.

Sofia, den 5. August 1891.

437. E. Schulze und A. Likiernik: Ueber die Bildung von Harnstoff bei der Spaltung des Arginins.

(Eingegangen am 12. August.)

Vor Kurzem hat der Eine von uns gezeigt¹⁾, dass die von ihm mit dem Namen Arginin belegte Base, deren Zusammensetzung der Formel $C_6H_{14}N_4O_2$ entspricht, in den Keimpflanzen auf Kosten von Eiweisssubstanzen entsteht²⁾ — eine Thatsache, welche wohl besonders deshalb Beachtung verdient, weil E. Drechsel³⁾ kürzlich aus Eiweissstoffen zwei basische Körper, das Lysatin, $C_6H_{13}N_3O_2$, und das Lysin, $C_6H_{14}N_2O_2$, dargestellt hat. Da bei dieser Sachlage auch die Frage nach der Constitution des Arginins ein erhöhtes Interesse darbietet, so haben wir die Spaltungsproducte desselben einer Untersuchung unterworfen. Dabei hat sich herausgestellt, dass ebenso wie das Lysatin⁴⁾ auch das Arginin beim Erhitzen mit Barytwasser Harnstoff liefert.

Das für unsere Versuche erforderliche Arginin stellten wir uns aus den Cotyledonen etiolirter Lupinenkeimlinge nach dem von E. Schulze und E. Steiger⁵⁾ beschriebenen Verfahren dar. Man erhält die genannte Base dabei zunächst als Nitrat. Das letztere wurde zur Reinigung in das in Wasser schwer lösliche Arginin-

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 1098.

²⁾ Denn dasselbe findet sich in den Cotyledonen 14 tägiger etiolirter Lupinenkeimlinge in so beträchtlicher Quantität vor, dass die in den ungekeimten Lupinensamen enthaltenen nicht eiweissartigen Stickstoffverbindungen die im Arginin sich vorfindende Stickstoffmenge nicht geliefert haben können.

³⁾ Diese Berichte XXIII, 3098, sowie Archiv für Anatomie und Physiologie 1891, physiologische Abtheilung S. 248.

⁴⁾ Nach den Versuchen Drechsel's (loc. cit.).

⁵⁾ Diese Berichte XIX, 1177; Zeitschr. f. physiol. Chemie 11, 44 und 45.

kupfernitrat¹⁾ übergeführt. Um die freie Base zu erhalten, zersetzen wir die genannte Verbindung durch Schwefelwasserstoff, fügten der vom Schwefelkupfer abfiltrirten Lösung Phosphorwolframsäure in schwachem Ueberschuss zu und zerlegten den auf dem Filter mit verdünnter Schwefelsäure ausgewaschenen und sodann zwischen Fliesspapier abgepressten Niederschlag mittelst Kalkmilch²⁾. Die von den unlöslichen Kalkverbindungen abfiltrirte Flüssigkeit, in welcher die freie Base sich vorfindet, wurde zur Entfernung des in Lösung befindlichen Kalks mit Kohlensäure behandelt, wieder filtrirt, im Wasserbade auf ein geringes Volumen eingedunstet, sodann mit dem mehrfachen Volumen kaltgesättigten Barytwassers vermischt und nun am Rückflusskühler eine Stunde lang im Sieden erhalten. Nach Beendigung des Erhitzens leiteten wir Kohlensäure bis zur Sättigung ein, dunsteten die vom Baryumcarbonat abfiltrirte Flüssigkeit im Wasserbade zum Syrup ein und extrahirten letzteren wiederholt mit absolutem Alkohol. Ungelöst blieb eine zähe, stark alkalisch reagirende Masse. Die davon abgegossenen alkoholischen Extracte, welche sich nach kurzem Einleiten von Kohlensäure gut filtriren liessen, wurden vereinigt und dann eingedunstet, der syrupförmige Verdampfungsrückstand mit Eis gekühlt und hierauf mit concentrirter Salpetersäure versetzt; er verwandelte sich in Folge der Ausscheidung von salpetersaurem Harnstoff sofort in einen Krystallbrei. Die Krystalle wurden auf eine Thonplatte gebracht und mit etwas concentrirter Salpetersäure gewaschen. Der bei der Alkohol-extraction ungelöst gebliebene Theil des Syrups lieferte noch eine kleine Quantität von salpetersaurem Harnstoff, als wir ihn wieder mit Barytwasser kochten und die Flüssigkeit wieder in der gleichen Weise behandelten.

Als wir 12 g Argininkupfernitrat (= 6.8 g Arginin) in der beschriebenen Weise verarbeiteten, erhielten wir 0.9 g Harnstoffnitrat. Ein zweiter Versuch mit 6 g Argininkupfernitrat, bei dessen Ausführung wir von der im Vorigen gegebenen Vorschrift nur darin abwichen, dass wir die Argininlösung mit stärkerem Barytwasser kochten, lieferte gleichfalls salpetersauren Harnstoff.

Der Beweis dafür, dass die in der beschriebenen Weise von uns erhaltenen Krystalle, welche unter dem Mikroskop als kleine Tafeln

¹⁾ Diese leicht krystallisirende Verbindung entsteht, wenn man die wässerige Lösung des Argininatrats mit Kupferoxyhydrat erwärmt; sie ist als eine Verbindung von Arginin mit Kupfernitrat zu betrachten und nach der Formel $(C_6H_{14}N_4O_2)_2Cu(NO_3)_2 + 3H_2O$ zusammengesetzt.

²⁾ Es wurde etwas Barytwasser zugesetzt, um die im Niederschlag noch vorhandene Schwefelsäure (die Reste der Auswaschflüssigkeit) in eine völlig unlösliche Verbindung überzuführen.

erschienen und sich in reinem Wasser leicht lösten, wirklich Harnstoffnitrat waren, wird durch folgende Versuche gegeben: Als wir die wässrige Lösung der Krystalle unter Zusatz von Baryumcarbonat zur Trockne verdunsteten, den Rückstand mit warmem Weingeist behandelten und die so erhaltene weingeistige Lösung verdunsten liessen, krystallisirte aus derselben eine im Aussehen mit Harnstoff vollständig übereinstimmende Substanz; dieselbe bildete flache Prismen oder, bei rascher Ausscheidung, Nadeln. Die wässrige Lösung derselben gab mit Salpetersäure und mit Oxalsäure krystallinische Ausscheidungen; Mercurinitrat erzeugte eine weisse Fällung. Mit dem von E. Lüdy¹⁾ zum Nachweis des Harnstoffs empfohlenen *o*-Nitrobenzaldehyd gab unser Product eine in Alkohol unlösliche Verbindung, welche das von dem Genannten angegebene Verhalten²⁾ zeigte. Als wir unsere Krystalle in einem Probirrohr eine Zeit lang auf ca. 170° erhitzten, entstand Biuret (nachgewiesen durch die Rothfärbung, welche ein wässriger Auszug des Röhreninhalts auf Zusatz von Natronlauge und einer geringen Menge verdünnter Kupferlösung gab). Als wir ferner 0.05 g der Krystalle im Azotometer mit bromirter Natronlauge zusammenbrachten, erhielten wir 19.4 ccm Gas bei 21° und 728 mm Quecksilberdruck, während 0.05 g reinsten Harnstoffs unter den gleichen Versuchsbedingungen 19.8 ccm Gas gaben. Endlich haben wir noch den Schmelzpunkt unseres Products bestimmt, nachdem letzteres einmal umkristallisiert worden war. Wir fanden denselben bei 127°, während für Harnstoff ein Schmelzpunkt von 130° angegeben wird. Die nicht beträchtliche Differenz erklärt sich daraus, dass wir unser Product, seiner geringen Quantität wegen, nicht so oft umkristallisieren konnten, dass es in völlig reinen Zustand übergeführt war.

Die im Vorigen mitgetheilten Versuchsresultate beweisen, dass eine in Keimpflanzen auf Kosten von Eiweissstoffen entstehende Stickstoffverbindung, das Arginin, bei der Spaltung durch Barytwasser Harnstoff liefert — eine Thatsache, welche noch an Interesse

¹⁾ Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften in Wien, mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse 98, Abtheilung II, April 1889.

²⁾ Man verfährt nach Lüdy's Angaben in folgender Weise: Die alkoholische Harnstofflösung wird mit dem Nitrobenzaldehyd versetzt und dann eingedunstet; dabei scheidet sich das in Alkohol unlösliche Condensationsproduct (*o*-Nitrobenzylidendiureid) aus. Man behandelt den Verdampfrückstand mit Alkohol, bis der überschüssige *o*-Nitrobenzaldehyd entfernt ist (was sich daran erkennen lässt, dass der alkoholische Extract mit Phenylhydrazin keine Färbung mehr giebt). Erhitzt man das rückständige Condensationsproduct nun mit verdünnter Schwefelsäure, so wird es zersetzt, und der aus demselben abgeschiedene Nitrobenzaldehyd giebt mit Phenylhydrazin eine rothe Färbung.

gewinnt, wenn man sie im Zusammenhange mit den Resultaten betrachtet, zu denen Drechsel in seiner oben erwähnten Untersuchung gelangt ist. Da Lysatin und Lysin in den argininhaltigen Keimpflanzen nicht enthalten zu sein scheinen¹⁾, so darf es wohl für wahrscheinlich gelten, dass diejenigen Atomgruppen im Eiweissmoleköl, welche beim Kochen der Eiweissstoffe mit Salzsäure die eben genannten Basen liefern, bei dem in den Keimpflanzen erfolgenden Eiweisszerfall zur Bildung des Arginins verwendet werden²⁾). Dass neben dem letzteren in den Keimpflanzen Asparagin und Glutamin, sowie Tyrosin, Phenylalanin, Leucin und Amidovaleriansäure auftreten, ist aus früheren Untersuchungen³⁾ bekannt.

Zürich, im August 1891.

Agriculturchemisches Laboratorium des Polytechnikums.

¹⁾ Bei Darstellung des Arginins aus etiolirten Lupinenkeimlingen haben wir festzustellen gesucht, ob neben demselben die eben genannten Basen sich vorfinden. Zu diesem Zwecke wurde auf die Mutterlange, welche nach dem Auskristallisiren des Argininatrats aus der bei Zerlegung des Phosphorwolframsäure-Niederschlages mittelst Kalkmilch erhaltenen und sodann mit Salpetersäure neutralisirten Flüssigkeit übrig blieb, das Verfahren angewendet, welches M. Siegfried vor Kurzem in diesen Berichten XIV, 425 beschrieben hat. Es gelang uns dabei nicht, Substanzen zu erhalten, welche als die von Drechsel und Siegfried beschriebenen Verbindungen des Lysatins und Lysins angesehen werden konnten.

²⁾ Dass das Ammoniak und die Kohlensäure, welche beim Erhitzen der Eiweissstoffe mit Barytwasser auf eine über 100° liegende Temperatur entstehen, theilweise bezw. ausschliesslich von jenen Atomgruppen geliefert werden, kann als höchst wahrscheinlich bezeichnet werden. Ammoniak und Kohlensäure entstehen aber nicht nur aus den von Drechsel dargestellten Basen, sondern auch aus dem Arginin, wenn man diese Körper mit Barytwasser unter Druck erhitzt.

³⁾ Vergl. die Untersuchungen E. Schulze's und seiner Mitarbeiter über die stickstoffhaltigen Bestandtheile der etiolirten Lupinen- und Kürbiskeimlinge.
