

berechneten Menge Natrium in absolutem Alkohol einige Zeit im Wasserbade erwärmt und das nach Entfernung des Bromnatriums und Abdestilliren des Alkohols hinterbleibende farblose Oel nach dem Trocknen im Vacuum der Destillation unterworfen. Es zeigte sich jedoch, dass nur ganz wenig eines flüchtigen Körpers überging und dass der Rückstand, der nach dem Erkalten krystallinisch erstarrte, im Wesentlichen aus einem bromhaltigen Körper von der Zusammensetzung der Bromanissäure bestand.

Durch diese Versuche mit dem Isoanethol und durch das in mehrfacher Beziehung ganz verschiedene Verhalten der beim Zusammenbringen mit Brom erhaltenen Bromderivate des Isoanethols und Anethols ist der Beweis erbracht, dass die von dem Einen von uns ausgesprochene Ansicht, dass auch auf rein chemischem Wege eine Feststellung der Doppelbindung in der in einer grossen Zahl von aromatischen Körpern enthaltenen ungesättigten  $C_3H_5$ -Gruppe möglich ist, wenn auch der Unterschied voraussichtlich nicht, wie wir anfänglich glaubten, in der Bildung oder Nichtbildung einer Ketonsäure besteht.

Im hiesigen Laboratorium werden gegenwärtig Versuche mit einer Reihe anderer, ebenso wie das Isoanethol die Allylgruppe  $.CH_2.CH:CH_2$  enthaltenden Verbindungen, wie Eugenol, Safrol etc., angestellt und hoffen wir, dabei zu analogen Resultaten zu gelangen, nachdem die bisher ausgeführten Untersuchungen mit solchen Verbindungen, welche, wie das Anethol die Propenylgruppe  $.CH:CH.CH_3$  enthalten, wie Isoeugenol und Isosafrol eine weitgehende Aehnlichkeit im Verhalten der Bromderivate haben nachweisen lassen.

Stuttgart, Technische Hochschule.

Laboratorium für allgemeine Chemie. Februar 1896.

## 65. E. Schulze: Ueber das Vorkommen von Arginin in den Knollen und Wurzeln einiger Pflanzen.

(Eingegangen am 10. Februar.)

Das von E. Steiger und mir in diesen Berichten <sup>1)</sup> als ein Bestandtheil der etiolirten Keimpflanzen von *Lupinus luteus* beschriebene Arginin =  $C_6H_{14}N_4O_2$ , welches vor Kurzem von S. G. Hedin <sup>2)</sup> auch unter den bei Spaltung von Proteïnsubstanzen durch Salz-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 19, 1177; eine ausführlichere Mittheilung findet sich in der Zeitschr. f. physiol. Chemie, 11, 43. Dass das Arginin bei der Spaltung durch Barytwasser Harnstoff liefert, ist später von A. Likiernik und mir (diese Berichte 24, 2701) gezeigt worden.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. physiol. Chemie 20, 186 und 21, 155. Die Ergebnisse, zu denen die von Hedin ausgeführte eingehende Untersuchung der von ihm

säure entstandenen Producten nachgewiesen wurde, findet sich auch in den Knollen und Wurzeln einiger Pflanzen vor. Ich habe es aus den Knollen der Steckrübe oder des Erdkohlrahis (*Brassica rapa* var. *rapifera*) und des Topinamburs (*Helianthus tuberosus*) sowie aus den Wurzeln von *Ptelea trifoliata* (Familie der Rutaceen) abscheiden können.

Zur Untersuchung der genannten Objecte veranlasste mich der Wunsch, Aufschluss über die Verbreitung des Glutamins in den Pflanzen zu gewinnen. Das genannte Amid lässt sich bekanntlich durch Mercurinitrat aus den Pflanzen-Säften und -Extracten ausfällen. Als ich den zuvor durch Versetzen mit Bleiessig gereinigten Saft der Steckrüben-Knollen einer fractionirten Ausfällung mittels Mercurinitrats unterwarf und die verschiedenen Fractionen des Niederschlags getrennt verarbeitete, lieferte die letzte Fraction mir eine Substanz, welche das Verhalten des Argininnitrats zeigte. Aehnlich verhielt sich der Saft der anderen oben genannten Objecte.

Zur Reindarstellung des Arginins aus den Steckrüben konnte ich das auch bei den Keimpflanzen von *Lupinus luteus* angewendete Verfahren (Ausfällung durch Phosphorwolframsäure u. s. w.) mit geringen Veränderungen benutzen. Ausserdem verwerthete ich für die Isolirung der genannten Base ihre Eigenschaft, sowohl durch Mercurinitrat<sup>1)</sup> wie durch Phosphorwolframsäure gefällt zu werden. Der Niederschlag, welchen Phosphorwolframsäure in dem zuvor durch Versetzen mit Bleiessig gereinigten Pflanzensaft hervorbrachte, wurde mittels kalter Kalkmilch zerlegt, die dabei erhaltene Basenlösung mit Salpetersäure neutralisirt und sodann mit Mercurinitrat versetzt; die bei Zerlegung des Mercurinitrat-Niederschlags durch Schwefelwasserstoff erhaltene Lösung lieferte beim Verdunsten Argininnitrat. Oder ich versetzte den Pflanzensaft mit Mercurinitrat, zerlegte den Niederschlag mittels Schwefelwasserstoffs und fällte aus der dabei gewonnenen Lösung, welche neben Arginin noch Asparagin, Glutamin und andere Stickstoffverbindungen enthalten konnte, die genannte Base durch Phos-

unter den Zersetzungsproducten der Proteinstoffe gefundenen Base führten, stehen in vollständiger Uebereinstimmung mit den Resultaten, welche wir bei Untersuchung des aus Pflanzen abgeschiedenen Arginins erhielten, sodass die Identität zweifellos ist.

<sup>1)</sup> Die dazu verwendete Mercurinitrat-Solution wurde in der Weise dargestellt, dass käufliches krystallisirtes Mercurinitrat mit kaltem Wasser übergossen, die dabei entstandene Lösung sodann von dem ungelöst bleibenden basischen Salz abfiltrirt wurde. Diese Lösung bringt in einer wässrigen Auflösung von Argininnitrat, nicht aber in derjenigen von salzsaurem Arginin, eine Fällung hervor, welche in Salpeter- oder Salzsäure löslich ist; sie fällt das Arginin auch aus Pflanzensäften. Wahrscheinlich ist die Ausfällung des Arginins durch das genannte Reagens keine vollständige.

phorwolframsäure aus. In Betreff der Art und Weise, in welcher ich bei den einzelnen Objecten verfuhr, verweise ich auf eine binnen Kurzem an anderem Orte erscheinende ausführlichere Mittheilung.

In allen Fällen wurde die Base zunächst in Form ihres Nitrates gewonnen. Aus der in der Wärme mit Kupferhydroxyd gesättigten wässrigen Lösung dieses Nitrats schieden sich dunkelblaue prismatische Krystalle aus, welche in kaltem Wasser schwer löslich waren und im Aussehen vollständig dem Argininkupfernitrat  $= (\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2)_2\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$  glichen. Die Analyse der aus Wasser umkrystallisirten Präparate gab Zahlen, welche der Formel jener Kupferverbindung entsprechen, wie folgende Zusammenstellung zeigt: <sup>1)</sup>

Ber. Procente: N 23.77, Cu 10.76, H<sub>2</sub>O 9.16.

Präparat aus *Brassica rapa*:

Gef. Procente: N 23.78, Cu 10.95 u. 10.69, H<sub>2</sub>O 9.17 u. 9.55.

Präparat aus *Helianthus tuberosus*:

Gef. Procente: N 23.78, Cu 11.03, H<sub>2</sub>O 9.16.

Präparat aus *Ptelea trifoliata*:

Gef. Procente: Cu 10.61, H<sub>2</sub>O 9.33.

Das Nitrat der Base, welches bei Zerlegung der oben genannten Kupferverbindung durch Schwefelwasserstoff in reinem Zustande erhalten wurde, stimmte im Aussehen in allen Fällen mit Argininnitrat überein. Es löste sich ziemlich leicht in kaltem Wasser, dagegen nicht in der gesättigten wässrigen Lösung eines aus Keimpflanzen dargestellten Präparats von Argininnitrat. Das aus allen drei Präparaten von mir dargestellte Pikrat der Base <sup>2)</sup> stimmte im Aussehen vollständig mit dem pikrinsauren Arginin überein; es bildete lange, gelbe, seidenglänzende Nadeln, welche meistens zu kugligen Aggregaten vereinigt waren. Die wässrige Lösung des Nitrats gab folgende, mit denen des Argininnitrats übereinstimmende Reactionen:

Mit Phosphorwolframsäure: weissen, voluminösen Niederschlag.

» Phosphormolybdänsäure: gelblichen Niederschlag, löslich im überschüssigen Reagens.

» Mercurinitrat <sup>3)</sup>: weissen Niederschlag.

» Kaliumwismuthjodid: rothen Niederschlag.

» Kaliumquecksilberjodid: keine Fällung; setzt man aber der Flüssigkeit Natronlauge hinzu, so entsteht ein weisser Niederschlag.

<sup>1)</sup> Die Stickstoffbestimmungen wurden von meinem Assistenten M. Merlis nach der volumetrischen Methode ausgeführt.

<sup>2)</sup> Zur Darstellung des Pikrats wurde eine Lösung des Carbonats der Base mit Pikrinsäure versetzt; das Pikrat scheidet sich dann nach einigen Stunden aus.

<sup>3)</sup> Zur Verwendung kam eine in oben beschriebener Weise dargestellte Mercurinitratlösung.

Diese Versuchsergebnisse beweisen, dass die aus den oben genannten Objecten abgeschiedene Base Arginin ist.

Das Arginin fand sich in diesen Objecten nur in geringer Menge vor; so erhielt ich z. B. bei Verarbeitung von 4 Kilo Steckrüben — einer Quantität, welche ca. 500 g Trockensubstanz enthalten haben kann — nur 1.5 g Argininkupfernitrat = 0.9 g Arginin.

Höchst wahrscheinlich enthalten auch die Wurzeln der Cichorie (*Cichorium Intybus*) Arginin. Als ich den aus den zerriebenen Wurzeln durch Auspressen und Nachwaschen mit Wasser gewonnenen Saft in der oben beschriebenen Weise verarbeitete, erhielt ich ein im Aussehen und in den Reactionen mit Argininnitrat völlig übereinstimmendes Product; aus der mit Kupferhydroxyd gesättigten wässrigen Lösung dieses Productes schieden sich dunkelblaue Krystalle aus, welche völlig dem Argininkupfernitrat glichen. Da ich dieses Product jedoch bis jetzt nur in geringer Quantität gewonnen habe und es daher nicht durch Umkrystallisiren in ganz reinen Zustand überführen konnte, so habe ich zur Identificirung der aus diesem Material erhaltenen Base mit Arginin analytische Bestimmungen bis jetzt nicht ausführen können.

Dass in den Keimpflanzen von *Lupinus luteus* das Arginin auf Kosten von Proteinstoffen sich bildet, ist von mir<sup>1)</sup> nachgewiesen worden. Ob es in den Wurzeln und Knollen der oben genannten Pflanzen der gleichen Quelle entstammt, ist eine Frage, die zur Zeit nicht zu beantworten ist.

Es sei hier noch erwähnt, dass das Arginin in Versuchen, welche Hr. Prof. Schmiedeberg in Strassburg auf meine Bitte auszuführen die Güte hatte, im Thierkörper keine physiologische Wirksamkeit zeigte. Für diese Versuche wurde ein aus den Keimpflanzen von *Lupinus luteus* dargestelltes und durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigtes Präparat von salzsaurem Arginin verwendet.

Zürich. Agriculturchemisches Laboratorium des Polytechnicums.

---

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 1098.