

343. E. Schulze: Ueber die Verbreitung des Glutamins in den Pflanzen.

(Eingegangen am 11. Juli.)

Das Glutamin = $C_5H_{10}N_2O_3$ wurde von E. Bosshard und mir¹⁾ im Jahre 1883 aus Rübensaft, bald darauf auch aus den Keimpflanzen des Kürbis (*Cucurbita pepo*)²⁾ isolirt und auf seine Eigenschaften untersucht. Später ist es in meinem Laboratorium durch A. von Planta³⁾ in den Knollen von *Stachys tuberifera* und durch S. Frankfurt⁴⁾ in den Keimpflanzen von *Helianthus annuus* nachgewiesen worden.

Da das Asparagin in den Pflanzen in sehr grosser Verbreitung vorkommt, so durfte man vermuthen, dass auch sein nächstes Homologes, das Glutamin, in den Pflanzen sehr verbreitet sei. Die Richtigkeit dieser Vermuthung ist durch die in den letzten Jahren in meinem Laboratorium ausgeführten Untersuchungen bewiesen worden; wir haben aus einer beträchtlichen Anzahl von Pflanzen Glutamin darstellen können. Wir bedienen uns dazu der von E. Bosshard und mir (loc. cit.) beschriebenen Methode, welche darin besteht, dass man aus dem zuvor durch Versetzen mit Bleiessig gereinigten Pflanzensaft oder -Extract das genannte Amid durch Mercurinitrat ausfällt, den Niederschlag in Wasser vertheilt und mittels Schwefelwasserstoff zersetzt, die durch Filtration vom Schwefelquecksilber getrennte Flüssigkeit mit Ammoniak neutralisirt und bei gelinder Wärme (50—60°C) zur Krystallisation verdunstet. In vielen Fällen krystallisirte aus dieser Flüssigkeit nur Glutamin; manche Objecte lieferten aber neben diesem Amid noch Krystalle von Asparagin, Tyrosin oder Argininnitrat. Ueber die zur Trennung des Glutamins von diesen anderen Stickstoffverbindungen angewendeten Verfahren ist Folgendes anzugeben: Das Tyrosin lässt sich wegen seiner Schwerlöslichkeit in Wasser leicht vom Glutamin trennen; behandelt man ein Gemenge von Glutamin und Tyrosin mit einer zur Lösung des ersteren eben genügenden Quantität kalten Wassers, so bleibt das Tyrosin fast vollständig zurück. Das Arginin ist im Gegensatz zum Glutamin fällbar durch Phosphorwolframsäure und lässt sich daher mit Hülfe dieses Fällungsmittels leicht vom Glutamin trennen. Glutamin und Asparagin lassen sich trennen, weil das letztere in derben Krystallen, das Glutamin dagegen in sehr feinen Nadeln krystallisirt und weil diese Nadeln sich leichter in Wasser lösen als die Asparaginkrystalle. Behandelt man ein Gemenge der beiden Amide mit Wasser, so geht das Glutamin rascher in Lösung

¹⁾ Diese Berichte 16, 312; Landwirthsch. Versuchsstationen 29, 295.

²⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 32, 433. ³⁾ Diese Berichte 23, 1699.

⁴⁾ Landwirthsch. Versuchsstationen 43, 168.

als das Asparagin. Lässt man die vom Rückstand abgeessene Lösung verdunsten, so erhält man ein Gemenge von Glutamin mit wenig Asparagin, aus welchem man mittels der Mutterlauge oder mittels Weingeist Glutamin abschlemmen kann; durch Umkrystallisiren aus Wasser lässt sich dasselbe dann reinigen.

Das in solcher Weise isolirte Glutamin ist leicht von anderen Stickstoffverbindungen zu unterscheiden. Es wird durch Erhitzen mit sehr verdünnter Alkalilauge oder sehr verdünnten Mineralsäuren unter Ammoniakabspaltung rasch zersetzt; sättigt man seine wässrige Lösung in der Wärme mit Kupferhydroxyd, so erhält man eine lasurblaue Flüssigkeit, aus der beim Erkalten eine krystallinische Kupferverbindung sich ausscheidet. Das gleiche Verhalten zeigt das Asparagin; die körnigen Krystalle des letzteren sind aber mit den feinen Nadeln, in denen das Glutamin krystallisirt, kaum zu verwechseln. Zur Unterscheidung kann auch noch der Umstand dienen, dass die Krystalle des Glutamins wasserfrei sind, während das Asparagin mit 12 pCt. Krystallwasser krystallisirt. Zur Identificirung des Glutamins kann man aus ihm ferner sein charakteristisches Spaltungsproduct, die Glutaminsäure, darstellen.

Für die Analyse eignet sich die leicht rein darzustellende Kupferverbindung des Glutamins, welche oben schon erwähnt worden ist; sie enthält 17.9 pCt. Kupfer und 15.9 pCt. Stickstoff.

Im Folgenden stelle ich die Objecte zusammen, aus denen wir bis jetzt Glutamin isolirt haben¹⁾:

1. Keimpflanzen von *Cucurbita pepo*, *Helianthus annuus*, *Ricinus communis*, *Brassica Napus* var. *annua*, *Sinapis alba*, *Raphanus sativus* var. *radicula*, *Lepidium sativum* und *Picea excelsa*.

2. Wurzeln von *Beta vulgaris* (Runkel- und Zuckerrübe), *Daucus Carota*, *Raphanus sativus* var. *rapiferus* und *Apium graveolens*.

3. Knollen von *Stachys tuberifera*, *Brassica oleracea* var. *gongylodes* (Kohlrabi) und *Brassica Napus* var. *napobrassica* (Steckrübe oder Erdkohlrabi)²⁾.

4. Junge grüne Pflanzen von *Saponaria officinalis*, *Pteris aquilina*, *Aspidium filix mas* und *Asplenium filix femina*.

¹⁾ Eine ausführlichere Publication, in welcher alle Details der Untersuchung mitgetheilt werden, wird in den Landwirthschaftl. Versuchsstationen erscheinen.

²⁾ In meiner Mittheilung über das Vorkommen von Arginin in den Wurzeln und Knollen einiger Pflanzen (diese Berichte 29, 352) ist als der botanische Name der Steckrübe statt des obigen irrthümlicherweise »*Brassica rapa* var. *rapifera*« angegeben worden, was ich hiermit corrigiren will.

5. Blätter von *Beta vulgaris* und *Brassica oleracea* var. *gongylodes*¹⁾.

In den Keimpflanzen von *Picea excelsa* und in den Knollen von *Brassica Napus* var. *napobrassica* war das Glutamin von beträchtlichen Quantitäten von Arginin begleitet. Diese Base wurde aus den Extracten durch Ausfällung mittels Phosphorwolframsäure entfernt; die Filtrate dienten dann zur Gewinnung des Glutamins.

Man darf wohl annehmen, dass das Glutamin in den Pflanzen den gleichen Ursprung hat und eine ähnliche Rolle spielt wie das Asparagin und dass demgemäss die beiden Amide sich in gewisser Hinsicht vertreten können; dieser Annahme entspricht die Thatsache, dass in einigen von den oben genannten Objecten bald Glutamin, bald Asparagin gefunden wurde, so z. B. in den Keimpflanzen von *Cucurbita pepo* und von *Picea excelsa*.

In ganzen Pflanzenfamilien scheint das Asparagin meistens durch Glutamin ersetzt zu sein, so z. B. in den Cruciferen; in 7 Pflanzenarten, die zu dieser Familie gehören, fanden wir Glutamin. Das Gleiche gilt vermuthlich für die Caryophyllaceen und für die Farrnkräuter (Filices). In denselben wurde weder von Borodin noch von Palladin²⁾ Asparagin gefunden; dagegen fanden wir Glutamin in einer zu den Caryophyllaceen gehörenden Pflanze, nämlich in *Saponaria officinalis*, und in drei Farrnkräutern (*Pteris*, *Aspidium* und *Asplenium*).

Zürich. Agriculturchemisches Laboratorium des Polytechnicums.

344. Angelo Angeli: Ueber die Einwirkung des Hydroxylamins auf Nitrobenzol.

(Eingegangen am 13. Juli.)

Vor Kurzem habe ich gezeigt, dass durch Einwirkung von Aethylnitrat auf Hydroxylamin in Gegenwart von Natriumalkoholat das Binatriumsalz einer Säure entsteht, der mit grosser Wahrscheinlichkeit die Formel $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_3$ zukommt.

Dabei ist anzunehmen, wofür auch die befriedigende Ausbeute des Reactionsproducts spricht, dass der Vorgang im Sinne folgender Gleichung:



statthabe und somit der Bildung der Hydroxamsäure vergleichbar sei.

¹⁾ Ueber das Vorkommen von Glutamin in grünen Pflanzentheilen habe ich in der Zeitschr. f. physiol. Chem. 20, 327, schon eine Mittheilung gemacht. Die betreffenden Objecte wurden vor der Untersuchung meistens einige Tage in einem dunklen Raume belassen, um sie reicher an Eiweisszersetzungsproducten zu machen.

²⁾ Nach einer mündlichen Mittheilung, die ich Hrn. W. Palladin verdanke.