

252. E. Schulze und E. Steiger: Ueber einen neuen stickstoffhaltigen Bestandtheil der Keimlinge von *Lupinus luteus*.

(Eingegangen am 10. Mai; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wenn man die Cotyledonen etiolirter Lupinenkeimlinge mit Wasser extrahirt, dem Extract Gerbsäure und Bleizucker zufügt, das Filtrat von den so erhaltenen Niederschlägen mit Schwefelsäure ansäuert und, nach nochmaliger Filtration, mit Phosphorwolframsäure versetzt, so erhält man einen sehr starken weissen Niederschlag. Zersetzt man denselben, nach dem Abfiltriren und Auswaschen, in der Kälte durch Kalkmilch, befreit die von den unlöslichen Kalkverbindungen abfiltrirte Flüssigkeit durch Einleiten von Kohlensäure vom überschüssigen Kalk, neutralisirt sie sodann mit Salpetersäure und verdunstet sie fast bis zur Syrupconsistenz, so krystallisirt aus derselben das salpetersaure Salz einer Base, welcher wir den Namen Arginin beilegen wollen. Die Abscheidung dieses Salzes ist eine so reichliche, dass die Flüssigkeit schliesslich zum Krystallbrei wird.

Die genannte Base lässt sich auch durch Quecksilbersalze ausfällen. Versetzt man den aus den Cotyledonen dargestellten wässrigen Extract mit Bleiessig, beseitigt den so erhaltenen Niederschlag durch Filtration und fügt dem alkalisch reagirenden Filtrat eine Mercurinitratlösung zu, so erhält man einen sehr starken Niederschlag. Zerlegt man denselben durch Schwefelwasserstoff, neutralisirt die vom Schwefelquecksilber abfiltrirte Flüssigkeit mit Ammoniak und dunstet sie auf ein geringes Volumen ein, so krystallisirt zunächst Asparagin in beträchtlicher Menge aus; aus der Mutterlange scheidet sich, bei weiterm Verdunsten derselben, salpetersaures Arginin ab, natürlich noch verunreinigt durch Asparagin. Von letzterem lässt es sich ohne grosse Mühe trennen, da es in heissem verdünnten Weingeist leicht löslich ist. Dieser Weg zur Gewinnung der genannten Substanz ist jedoch weniger bequem und liefert eine weniger gute Ausbeute als der zuerst beschriebene.¹⁾

Das salpetersauré Arginin krystallisirt aus Wasser in sehr feinen, zu Gruppen vereinigten Nadeln; getrocknet bildet es eine kreideweisse Masse. Es löst sich ziemlich leicht in kaltem, leicht in heissem Wasser. Versetzt man die Lösung mit Mercurinitrat oder Sublimat und fügt dann etwas Alkali zu, so entsteht ein starker, weisser Nieder-

¹⁾ Die Ausbeute lässt sich erhöhen, indem man zum Filtrat vom Mercurinitratniederschlag noch etwas von dem genannten Reagenz und etwas Natriumcarbonat zusetzt und auch den so erhaltenen Niederschlag verarbeitet.

schlag¹⁾; nach Zusatz von Pikrinsäure scheidet sich aus der Lösung bei längerem Stehen eine gelbe krystallinische Verbindung aus. Erhitzt man die wässrige Lösung mit Kupferoxydhydrat, so erhält man eine blaue Flüssigkeit, aus welcher beim Erkalten in schönen, dunkelblauen Prismen eine Substanz krystallisiert, die man als eine Verbindung der Base mit Kupfernitrat betrachten kann. Dieselbe ist schwer löslich in kaltem Wasser.

Die Analyse des salpetersauren Salzes, für welche zwei in verschiedener Weise dargestellte und sorgfältig gereinigte Präparate verwendet wurden²⁾, lieferte Zahlen, welche der Formel $C_6H_{14}N_4O_2$, $HNO_3 + \frac{1}{2}H_2O$, entsprechen.

Berechnet		Gefunden				
		I.	II.	III.	IV.	pCt.
C	29.27	29.36	29.42	—	—	pCt.
H	6.50	6.88	7.16	—	—	»
N	28.45	—	—	28.25	28.23	»
O	35.78	—	—	—	—	»

Bei 100° verlor das lufttrockene Salz 3.33 pCt. an Gewicht (die obige Formel verlangt 3.63 pCt. Krystallwasser).

Den Salpetersäuregehalt des beschriebenen Salzes suchten wir nach der Schlösing-Tiemann'schen Methode zu bestimmen; die Ergebnisse blieben aber hinter der von der obigen Formel geforderten Zahl (= 25.6 pCt.) um mehr als 1 pCt. zurück. Allerdings erhielten wir nach jener Methode auch für reinen Salpeter etwas zu niedrige Zahlen; das Deficit war aber in diesem Falle ein viel geringeres. Bei Anwendung der Methode auf das salpetersaure Arginin muss demnach wohl noch eine besondere Fehlerquelle vorhanden gewesen sein. Dem genannten Salz eine andere Formel zu geben, verbieten schon die Resultate, welche bei der Analyse des später beschriebenen salzsauren Arginins erhalten wurden. Auch lässt sich nicht annehmen, dass jenes Salz noch unrein gewesen sei; denn zwei in verschiedener Weise dargestellte und sorgfältig gereinigte Präparate desselben gaben bei der Analyse übereinstimmende Zahlen.

Die oben beschriebene Kupferverbindung besass, nachdem sie bei 100° getrocknet worden war, einen der Formel $2(C_6H_{14}N_4O_2)$,

¹⁾ Mercurinitrat bringt jedoch auch ohne Zusatz von Alkali eine (langsam sich abscheidende) Fällung hervor.

²⁾ Bei der Darstellung des einen dieser Präparate wurde die Base in der oben beschriebenen Weise durch Phosphorwolframsäure, bei der Darstellung des zweiten Präparats durch Mercurinitrat aus dem Cotyledonenextract ausgefällt. In beiden Fällen wurde das salpetersaure Salz zur Reinigung in die oben beschriebene Kupferverbindung übergeführt, letztere eine Zeit lang mit kaltem Wasser ausgewaschen, dann mittelst Schwefelwasserstoff zerlegt.

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ entsprechenden Kupfergehalt (berechnet 11.84, gefunden 11.90 und 11.91 pCt.). Das lufttrockene Salz enthielt 3 Moleküle Krystallwasser (berechnet 9.16, gefunden 9.37 — 9.54 pCt. Wasser).

Die wässrige Lösung des salpetersauren Salzes giebt mit Phosphorwolframsäure einen weissen Niederschlag, welcher in kochendem Wasser löslich ist. Zerlegt man denselben in der Kälte durch Kalkmilch und befreit die von den unlöslichen Kalkverbindungen abfiltrirte Flüssigkeit durch Oxalsäure vom überschüssigen Kalk, so bleibt eine alkalisch reagirende Flüssigkeit, eine Lösung der freien Base, übrig. Beim Eindampfen im Wasserbade lieferte dieselbe einen Syrup, welcher beim Stehen nach und nach Krystalle absetzte. Die Base hatte aber, wie die Untersuchung zeigte, während der Darstellung Kohlensäure angezogen.

Neutralisirt man die in der beschriebenen Weise dargestellte Lösung der freien Base mit Salzsäure und verdunstet sie sodann zur Krystallisation, so erhält man das salzsaure Arginin in grossen, luftbeständigen Krystallen. Dieselben enthalten kein Krystallwasser. Die Analyse ergab Zahlen, welche der Formel $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2 \cdot \text{HCl}$ entsprechen.

Berechnet		Gefunden				
		I.	II.	III.	IV.	V.
C	34.20	34.01	—	—	—	— pCt.
H	7.13	7.67	—	—	—	»
N	26.60	—	26.70	26.77	—	— »
O	15.21	—	—	—	—	— »
Cl	16.86	—	—	—	16.80	16.71 »

Auch die Lösung des salzsauren Salzes löst Kupferoxydhydrat; beim Verdunsten liefert die Flüssigkeit eine krystallinische, leicht lösliche Kupferverbindung.

Aus den bei Analyse der Salze erhaltenen Resultaten leitet sich für die freie Base die Formel $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2$ ab, welche 41.38 pCt. Kohlenstoff, 8.05 pCt. Wasserstoff, 32.18 pCt. Stickstoff und 18.39 pCt. Sauerstoff verlangt.

Das Arginin ist in den Lupinenkeimlingen in beträchtlicher Menge enthalten. Genauere Quantitätsermittlungen uns vorbehaltend, wollen wir hier nur anführen, dass bei Verarbeitung der lufttrocknen Cotyledonen von 2- bis 3 wöchentlichen Keimlingen die Ausbeute an salpetersaurem Salz 3—4 pCt. des Rohmaterials betrug. Mit weiterer Untersuchung des chemischen Verhaltens der Base und mit Prüfung der Frage, ob sie auch in anderen Keimpflanzen sich findet, sind wir beschäftigt. Mit einem schon bekannten Körper haben wir sie bis jetzt nicht zu identificiren vermocht. In einigen Punkten zeigt sie Aehnlichkeit mit dem Kreatinin. Bekanntlich ist auch das letztere

leicht löslich in Wasser, reagirt alkalisch, wird gefällt durch Phosphorwolframsäure, sowie durch Quecksilbersalze und giebt krystallinische Verbindungen mit manchen Metallsalzen.

Eine ausführlichere Publication über das Arginin soll in der Zeitschrift für physiologische Chemie erfolgen.

Zürich. Agriculturechemisches Laboratorium des Polytechnikums.

253. Clifford Richardson und C. A. Crampton: Vorläufige Mittheilung über die Zusammensetzung des Weizenkeimes und über die Anwesenheit von einer neuen Zuckerart und von Allantoin.

(Eingegangen am 5. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einiger Zeit¹⁾ hat der Eine von uns während einer Untersuchung der Producte in der Walzmüllerei des Weizens unter anderen Merkwürdigkeiten den hohen Procentgehalt von Zucker im Weizenkeimling, welcher in dem obigen Process ausgeschieden wird, bemerkt, sowie den Umstand, dass nach der Extraction desselben mit 80procentigem Alkohol der so erhaltene Zucker nach der Inversion mit Säure nicht linksdrehend ist. Unter der Voraussetzung, dass dieser Zucker vielleicht Raffinose sein könnte, und mit der Absicht, das Oel und die stickstoffhaltigen Bestandtheile näher zu studiren, wurden die Keimlinge einer ausgedehnten Untersuchung unterworfen.

Die bis jetzt erhaltenen Resultate scheinen von genügendem Interesse zu sein, um ihnen hier eine vorläufige Mittheilung zu gewähren.

Das Oel, welches sich leicht durch Lösungsmittel ausziehen lässt, ist schnelltrocknend und würde wahrscheinlich in den Gewerben Anwendung finden können, wenn die Keime in genügender Menge zu erhalten wären, um die fabrikmässige Darstellung des Oeles, sowie die fernere Verwendung derselben profitabel zu machen.

Die Zuckerarten, welche nach der Extraction des Oeles sich sehr leicht durch heissen Alkohol ausziehen lassen, belaufen sich etwa auf 15—18 pCt. des Keimes. Sie bestehen hauptsächlich aus Rohrzucker,

¹⁾ Bull. No. 4. U. S. Dept. Agriculture, Division of Chemistry s. 47.