

Ueber das Vorkommen von Vernin im Blütenstaub von *Corylus avellana* und von *Pinus sylvestris*.

Von

E. Schulze und A. von Planta.

(Aus dem agricultur-chemischen Laboratorium des Polytechnikums in Zürich.)
(Der Redaktion zugegangen am 20. März 1886.)

In einer Abhandlung, welche vor Kurzem in dieser Zeitschrift ¹⁾ zur Publikation gelangte, hat der Eine von uns in Verbindung mit E. Bosshard einen stickstoffreichen Körper beschrieben, welcher in jungen Wicken- und Rothkleepflanzen, in den Cotyledonen von Kürbiskeimlingen und im Mutterkorn sich vorfindet; derselbe wurde mit dem Namen Vernin belegt. Dieser Körper ist auch im Blütenstaub (Pollen) der Haselstaude (*Corylus avellana*) und der gemeinen Kiefer (*Pinus sylvestris*) enthalten.

Solcher Blütenstaub, welchen der Eine von uns früher schon einer Untersuchung unterworfen hat ²⁾, lässt sich leicht in beträchtlichen Quantitäten erhalten, indem man die Hasel- und Kiefer-Kätzchen vor dem Aufbrechen der Blüten abpflückt, sie in einem warmen und trockenen Raume auf Papier legt und den ausfallenden Blütenstaub sammelt; der letztere lässt sich unverändert aufbewahren, nachdem man ihn über Schwefelsäure oder in einem Trockenschrank bei gelinder

¹⁾ Bd. 10, S. 80—89.

²⁾ A. von Planta, über die chemische Zusammensetzung des Blütenstaubs der Haselstaude, Landwirthsch. Versuchsstationen, Bd. 31, S. 97; sowie über die Zusammensetzung des Blütenstaubs der gemeinen Kiefer, ebendasselbst, Bd. 32, S. 215.

Wärme ausgetrocknet hat. Der Haselpollen bildet eine pulverige Masse von schwefelgelber Farbe; der Kieferpollen ist weniger lebhaft gelb gefärbt; der erstere enthält 4,8 %, der letztere 2,6 % Stickstoff (berechnet auf den über Schwefelsäure getrockneten Pollen). Beide Pollenarten sind sehr reich an stickstofffreien Körpern. Interessant ist, dass in denselben beträchtliche Mengen von Rohrzucker sich finden, welcher aus den weingeistigen Extracten leicht in Substanz zu gewinnen ist (nach den zur Ausführung gelangten analytischen Bestimmungen enthält der Haselpollen 14,70 %, der Kieferpollen 11,24 % der genannten Zuckerart).

Zur Abscheidung des Vernins aus den Pollen verwendeten wir das gleiche Verfahren, wie es zur Gewinnung dieser Substanz aus den anderen obengenannten Materialien diente. Der Pollen wurde mit Wasser übergossen und etwa eine halbe Stunde lang im Wasserbade erhitzt. Den filtrirten wässerigen Extract versetzten wir zuerst mit Bleiessig in möglichst geringem Ueberschuss, sodann (nach Entfernung des Bleiniederschlags) mit einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd. Den durch dieses Reagens hervorgebrachten Niederschlag wuschen wir mit kaltem Wasser aus, rührten ihn sodann in Wasser auf und zersetzten ihn durch Schwefelwasserstoff. Die vom Schwefelquecksilber abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit Ammoniak neutralisirt und im Wasserbade auf ein geringes Volumen eingedunstet. Nach dem Erkalten schied sich aus derselben Vernin aus, hier wie in anderen Fällen zunächst in amorphem Zustande.

Vom Haselpollen wurden 1300 gr. für die Extraction verwendet; der Extract lieferte ungefähr 1 gr. Vernin. Dasselbe bildete als Rohproduct eine grauweisse Masse, welche sich in heissem Wasser unter Hinterlassung eines geringen Rückstandes auflöste. Aus dieser Lösung schied es sich beim Erkalten grösstentheils in amorphem Zustande wieder aus; doch waren der amorphen Substanz einige feine Krystalle beigemischt. Es war mehrmaliges Umkrystallisiren nöthig, um es ganz in die krystallinische Form überzu-

führen ¹⁾. Es stimmte nun im Aussehen vollständig mit dem aus anderem Material gewonnenen Vernin überein. Unter dem Mikroskop erschien es in äusserst dünnen Prismen; nach dem Abfiltriren und Trocknen bildete es eine weisse, atlasglänzende Masse. Es gab diejenigen Reactionen, welche in der oben citirten Abhandlung für das Vernin angegeben worden sind. Als eine Probe in verdünnter Salpetersäure gelöst, die Lösung im Wasserbade eingedunstet wurde, blieb ein gelber Fleck, welcher beim Befeuchten mit Ammoniakflüssigkeit intensiv rothgelb wurde. Die wässrige Lösung der Substanz gab auf Zusatz von Pikrinsäure-Solution nach einigen Stunden eine krystallinische Ausscheidung, auf Zusatz von Phosphorwolframsäure und Salzsäure einen gelblichen Niederschlag, auf Zusatz von Silbernitrat eine gallertartige, durchsichtige Fällung, welche in Ammoniakflüssigkeit löslich war; die so erhaltene Lösung lieferte beim Verdunsten eine krystallinische Ausscheidung (letzteres wurde auch bei Vernin aus anderem Material beobachtet). In der Silberverbindung ²⁾ wurde eine Silberbestimmung ausgeführt; das Resultat entsprach der von der Formel $C_{16}H_{18}Ag_2N_8O_8$ geforderten Zahl, wie folgende Angaben beweisen:

0,304 gr. Substanz, im Exsiccator bis zur Constanz des Gewichts getrocknet, gaben beim Glühen 0,0980 gr. Ag.

	Berechnet:	Gefunden:
Ag	32,43%	32,25%

Um eine weitere Bestätigung der Identität der gewonnenen Substanz mit dem Vernin zu erhalten, wurde das Verhalten untersucht, welches sie beim Kochen mit Salzsäure zeigte. Ihrer wässrigen Lösung wurde etwas concentrirte Salzsäure zugesetzt, die Flüssigkeit etwa eine Stunde lang gekocht, dann im Wasserbade auf ein geringeres Volumen

¹⁾ Offenbar wurde bei der Abscheidung aus dem Pollen das Vernin zunächst in unreinerem Zustande erhalten, als bei der Abscheidung aus anderen Materialien.

²⁾ Die Silberverbindung wurde so dargestellt und behandelt, wie es in der oben citirten Abhandlung (diese Zeitschrift, Bd. 10, S. 86) beschrieben worden ist.

eingedunstet. Aus der so erhaltenen Lösung schied sich auf Zusatz von Ammoniak eine gelbliche Substanz aus, welche die Reactionen des Guanins gab. Sie löste sich weder in kochendem Wasser, noch in Ammoniakflüssigkeit. Als eine Probe derselben mit concentrirter Salpetersäure im Wasserbade eingedunstet wurde, blieb ein gelber Rückstand, welcher durch Natronlauge roth gefärbt wurde. In verdünnter warmer Salzsäure löste sich die Substanz leicht auf; die Flüssigkeit lieferte beim Verdunsten ein in Nadeln krystallisirendes salzsaures Salz. Die Lösung desselben gab mit Pikrinsäure die von Capranica beschriebene Guanin-Reaction; mit ammoniakalischer Silberlösung lieferte sie eine in Ammoniak unlösliche Fällung. Demnach gab der aus dem Haselpollen abgeschiedene Körper, ebenso wie das Vernin, beim Kochen mit Salzsäure ein Spaltungsproduct, welches nach seinen Reactionen nichts Anderes sein kann als Guanin; die Identität jenes Körpers mit Vernin kann daher als zweifellos betrachtet werden.

Auch aus dem Kieferpollen (von welchem wir 600 gr., später noch einmal ein Quantum von 350 gr. verarbeiteten) erhielten wir nach dem oben beschriebenen Verfahren eine dem Roh-Vernin gleichende Substanz, jedoch in geringerer Menge als aus dem Haselpollen. Aus der Auflösung in heissem Wasser schied sich dieselbe beim Erkalten theils in krystallinischem, theils in amorphem Zustande wieder aus. Wir haben diese Substanz nicht in ganz reinen Zustand übergeführt, aber wir haben constatirt, dass sie die für das Vernin oben angegebenen Reactionen gab, und dass sie beim Kochen mit Salzsäure ein Spaltungsproduct lieferte, welches nach seinen Reactionen für Guanin erklärt werden muss. Demnach kann das Vorhandensein von Vernin auch im Kieferpollen als nachgewiesen betrachtet werden.

Diese Ergebnisse liefern eine Bestätigung für die in der oben citirten Abhandlung ausgesprochene Anschauung, dass das Vernin ein in den Pflanzen verbreiteter Stoff ist.

Zum Schluss seien noch einige Angaben über die Stoffe gemacht, welche im vorliegenden Falle in den bei Verarbeitung

der Quecksilberniederschläge erhaltenen Flüssigkeiten neben Vernin sich vorfanden. Asparagin vermochten wir aus diesen Flüssigkeiten nicht zur Abscheidung zu bringen, weder bei Untersuchung des Hasel-, noch des Kiefer-Pollens: dagegen waren Xanthinkörper ¹⁾ vorhanden. Dieselben wurden aus den vom Vernin abfiltrirten Mutterlaugen durch stark mit Ammoniak versetzte Silberlösung gefällt. Die mit verdünnter Ammoniakflüssigkeit ausgewaschenen Niederschläge lösten wir in heisser verdünnter Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1,1; aus den filtrirten Lösungen erfolgten beim Erkalten krystallinische Ausscheidungen, welche abfiltrirt, ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet wurden. Die Quantität derselben betrug bei Verarbeitung von 1300 gr. Haselpollen 0,667 gr., bei Verarbeitung von 350 gr. Kieferpollen 0,355 gr. Die im ersteren Falle erhaltenen Krystalle wurden unter Zusatz von verdünnter Salzsäure durch Schwefelwasserstoff zersetzt, die vom Schwefelsilber abfiltrirte Flüssigkeit mit Ammoniak übersättigt und eingedunstet. Es schied sich eine in Wasser und Ammoniakflüssigkeit unlösliche Substanz aus, welche nach ihrem Verhalten für Guanin erklärt werden konnte. Die von demselben abfiltrirte Flüssigkeit gab mit ammoniakalischer Silberlösung einen starken, gallertartigen Niederschlag. Derselbe wurde abfiltrirt, ausgewaschen und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die vom Schwefelsilber abfiltrirte Lösung lieferte beim Verdunsten eine in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht lösliche Substanz, welche beim Eindunsten der Lösung sich in Ringen an der Gefässwand absetzte. Dass diese Substanz Hypoxanthin war, darf wohl als wahrscheinlich bezeichnet werden; doch kann demselben Adenin beigemischt gewesen sein.

¹⁾ Man möge uns gestatten, hier wie in früheren Fällen der Kürze halber diese Bezeichnung anzuwenden.