

Ueber das Arginin.

Von

E. Schulze und E. Steiger¹⁾.

(Aus dem agricultur-chemischen Laboratorium des Polytechnikums in Zürich.)
(Der Redaction zugegangen am 7. August 1886.)

Bei Ausführung der Untersuchungen über die Zusammensetzung der Keimlinge von *Lupinus luteus*, welche den Einen von uns und seine Mitarbeiter längere Zeit hindurch beschäftigt haben, wurde u. a. die Beobachtung gemacht, dass in dem aus solchen Keimlingen dargestellten wässrigen Extrakt durch Phosphorwolframsäure ein sehr starker Niederschlag hervorgebracht wird²⁾ und dass dieser Niederschlag sehr reich an stickstoffhaltigen Stoffen ist. Dass unter den letztern Peptone nur in sehr geringer Menge sich vorfinden, war leicht nachzuweisen; es zeigte sich nämlich, dass nur ein kleiner Bruchtheil der durch Phosphorwolframsäure fällbaren Substanzen durch Gerbsäure niedergeschlagen werden konnte; als ferner der Phosphorwolframsäure-Niederschlag durch Behandlung mit Barytwasser zerlegt, der alkalischen Flüssigkeit sodann etwas Kupfersolution zugefügt wurde, entstand nur eine äusserst schwache, auf einen sehr geringen Peptongehalt deutende, Rothfärbung.

Eine weitere Verfolgung dieser Beobachtungen ist lange unterblieben; andere Fragen nahmen unsere Aufmerksamkeit in Anspruch; auch glaubten wir, dass es schwierig sein werde, aus dem Phosphorwolframsäure-Niederschlag

¹⁾ Referat von E. Schulze.

²⁾ Auch dann, wenn die Eiweissstoffe zuvor entfernt wurden.

Substanzen zu isoliren. Letztere Annahme erwies sich aber bei Wiederaufnahme der Untersuchung als nicht zutreffend; es zeigte sich, dass man aus jenem Niederschlag leicht in beträchtlicher Quantität eine Base zur Abscheidung bringen kann, welche stickstoffreich ist und gut krystallisirende Salze liefert. Wir haben dieser auch in anderen Keimpflanzen sich findenden Substanz den Namen Arginin beigelegt.

Die bei Untersuchung des Arginins erhaltenen Resultate theilen wir in Folgendem mit; eine kurze Mittheilung über dieselben ist schon in den Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft ¹⁾ von uns gemacht worden.

Darstellung des Arginins aus etiolirten Lupinenkeimlingen.

Das Arginin findet sich in den Cotyledonen der Lupinenkeimlinge vor ²⁾, und lässt sich aus denselben in folgender Weise zur Abscheidung bringen: Die getrockneten und feingepulverten Cotyledonen ³⁾ werden mit heissem Wasser extrahirt, der durch ein Seihtuch vom Ungelösten getrennte Extrakt mit Gerbsäure, dann (ohne zu filtriren) mit Bleizucker oder Bleiessig versetzt. Dem Filtrat von dem so erhaltenen Niederschlag fügt man zur Entfernung des überschüssigen Bleis Schwefelsäure, dann (nach nochmaliger Filtration) eine Phosphorwolframsäure-Solution zu. Es entsteht ein starker, weisser Niederschlag, welcher Anfangs sehr voluminös ist, beim Stehen aber stark zusammengeht. Derselbe wird abfiltrirt, kurze Zeit mit säurehaltigem Wasser gewaschen ⁴⁾, dann zur möglichst vollständigen Entfernung der Mutterlauge auf Fliesspapier gelegt. Hierauf bringt man ihn in eine Reibschale und verreibt ihn innig mit Kalkmilch unter Zusatz von etwas Baryt-

¹⁾ Bd. 19, S. 1177.

²⁾ Ob es in den übrigen Theilen der Keimlinge ganz fehlt oder in denselben nur in geringer Menge enthalten ist, soll durch weitere Versuche entschieden.

³⁾ Die von uns verarbeiteten Cotyledonen stammten von Keimlingen, welche 2—2½ Wochen im Dunkeln vegetirt hatten.

⁴⁾ Langes Auswaschen ist nicht zu empfehlen, da der Niederschlag in Wasser nicht ganz unlöslich ist.

hydrat¹⁾. Die von den unlöslichen Kalk- resp. Baryt-Verbindungen abfiltrirte Flüssigkeit wird durch Einleiten von Kohlensäure vom gelösten Kalk (resp. Baryt) befreit, dann mit Salpetersäure neutralisirt und im Wasserbade bis fast zur Syrupconsistenz eingedunstet²⁾. Nach 12- bis 24stündigem Stehen beginnt aus dieser Flüssigkeit das salpetersaure Arginin in feinen Nadeln auszukrystallisiren. Die Abscheidung des Salzes ist eine so reichliche, dass schliesslich die ganze Flüssigkeit zum Krystallbrei wird.

Um eine grössere Quantität dieses Salzes darzustellen, benutzten wir vorzugsweise gepulverte Cotyledonen, welche zuvor mit 90- bis 92procentigem Weingeist extrahirt worden waren (von welchem Material uns von den früheren Untersuchungen her eine ziemlich grosse Quantität zur Verfügung stand). Es zeigte sich, dass auch diese zuvor mit Weingeist extrahirten Cotyledonen das Arginin noch enthielten, wenn auch vielleicht nicht mehr ganz in der ursprünglichen Menge; auch schien die Entfernung der in Weingeist löslichen Substanzen für die Gewinnung des Arginins in der vorher beschriebenen Weise günstig zu sein.

Wenn man die bei Zerlegung des Phosphorwolframsäure-Niederschlags mittelst Kalkmilch erhaltene Flüssigkeit nicht

1) Dasselbe wurde zugesetzt, um etwa noch vorhandene Schwefelsäure in eine unlösliche Verbindung überzuführen.

2) In Bezug auf die Art und Weise, in welcher die bei Zerlegung des Phosphorwolframsäure-Niederschlags erhaltene Flüssigkeit behandelt wurde, ist noch Folgendes zu bemerken: Nach dem Einleiten von Kohlensäure liessen wir diese Flüssigkeit 24 Stunden lang in einem flachen Gefäss stehen, um zu bewirken, dass etwa gebildetes Calciumbicarbonat unter Abscheidung von CaCO_3 sich zersetze; dann wurde filtrirt. Vor dem Eindampfen setzten wir der Flüssigkeit zunächst nur so viel Säure zu, dass sie schwach alkalisch blieb (um zu erreichen, dass während des Eindampfens etwa vorhandenes Ammoniak sich verflüchtige); nach dem Eindampfen auf ein geringes Volumen wurde sie dann vollständig neutral gemacht. — Zu erwähnen ist schliesslich noch, dass in Folge des Entweichens von Kohlensäure (herrührend von der Zersetzung des Arginincarbonats) während des Eindampfens die neutrale Reaction der Flüssigkeit wieder in alkalische Reaction umschlagen kann.

mit Salpetersäure, sondern mit Salzsäure neutralisirt und dann eindunstet, so erhält man das salzsaure Arginin; doch krystallisirt dasselbe aus der zur Syrupconsistenz eingedampften Flüssigkeit nicht ganz so leicht aus, wie das salpetersaure Salz, da es in Wasser leichter löslich ist. Leichter gelingt die Darstellung des salzsauren Salzes, wenn man die wässrige Lösung des salpetersauren Arginins mit Phosphorwolframsäure versetzt und den so erhaltenen reineren Niederschlag in der oben beschriebenen Weise (durch Zerlegung mittelst Kalkmilch etc.) auf das salzsaure Salz verarbeitet.

Man kann das Arginin auch durch Quecksilbersalze ausfällen. Versetzt man den aus den Cotyledonen dargestellten wässrigen Extrakt mit Bleiessig, beseitigt den so erhaltenen Niederschlag durch Filtration und fügt dem alkalisch reagirenden Filtrat eine Mercurinitrat-Lösung 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 Mutterlauge scheidet sich, bei weiterem Verdunsten derselben, salpetersaures Arginin ab, natürlich noch verunreinigt durch Asparagin. Die Trennung beider Substanzen bietet keine grossen Schwierigkeiten dar; sie lässt sich bis zu einem gewissen Grade schon durch kaltes Wasser bewirken, in welchem das salpetersaure Arginin leichter löslich ist als das Asparagin; ferner löst sich jenes Salz in heissem verdünntem Weingeist leicht auf, während gleichzeitig vom Asparagin nur sehr wenig in Lösung geht.

Dieser Weg zur Gewinnung des salpetersauren Arginins ist aber weniger bequem und liefert eine weniger gute Ausbeute als der zuerst beschriebene ¹⁾.

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

Wenn man aus der Lösung des salpetersauren oder salzsauren Arginins die Base durch Phosphorwolframsäure ausfällt, den Niederschlag durch Kalkmilch zerlegt, die Flüssigkeit zur Entfernung des in Lösung gebliebenen Kalks mit Kohlensäure behandelt, dann filtrirt ¹⁾ und eindunstet, so bleibt ein Syrup, welcher sich bald in eine Krystallmasse verwandelt; es kann wohl kein Zweifel darüber sein, dass diese Krystallmasse, welche beim Uebergiessen mit Salzsäure lebhaft Kohlensäure entwickelt, aus kohlen-saurem Arginin besteht. Um die freie Base zu erhalten, wurde die bei Zerlegung des Phosphorwolframsäure-Niederschlags erhaltene Flüssigkeit durch Zusatz von Oxalsäure vom Kalk befreit, dann filtrirt und eingedunstet. Wir erhielten einen Syrup, welcher beim Stehen unter einer Glasglocke neben Aetzkali nach und nach Krystalle absetzte. Es zeigte sich aber, dass die Base während der Darstellung schon ziemlich viel Kohlensäure angezogen hatte, und es war demnach zu vermuthen, dass jene Krystalle aus kohlen-saurem Arginin bestanden. Wir stellten daher noch einen Versuch in folgender Weise an: In eine Lösung des reinen salzsauren Arginins wurde feuchtes Silberoxyd im Ueberschuss eingetragen, die vom Chlorsilber abfiltrirte Flüssigkeit zur Beseitigung einer in Lösung gegangenen geringen Silbermenge mit Schwefelwasserstoff behandelt, dann filtrirt und in einem kohlen-säurefreien Luftstrom auf ein geringes Volumen eingedunstet. Da die Flüssigkeit trotz der angewendeten Vorsichtsmassregel eine geringe Kohlen-säuremenge enthielt, welche sie ohne Zweifel während der Filtration angezogen hatte, so wurde sie mit einigen Tropfen Barytwasser versetzt, dann filtrirt und im Exsiccator neben einem mit Aetzkali gefüllten Gefäss der Verdunstung überlassen. Sie trocknete zu einer undeutlich krystallinischen Masse ein. Dieselbe war leicht löslich in Wasser; durch Weingeist war sie auch beim Kochen nicht in Lösung zu

1) Vor der Filtration liessen wir die Flüssigkeit in einer offenen Schale 24 Stunden lang stehen, um zu bewirken, dass das beim Einleiten der Kohlensäure etwa entstandene Calciumbicarbonat unter Abscheidung von CaCO_2 sich zersetze.

bringen. Beim Erhitzen im Proberöhrchen zersetzte sie sich unter Entwicklung stark ammoniakalischer Dämpfe ¹⁾).

Eine Analyse des freien Arginins haben wir nicht ausgeführt, da ein dazu brauchbares reines und ganz kohlen-säurefreies Präparat desselben nur schwierig zu erhalten ist. Geeigneter für die Analyse sind die Salze des Arginins. Aus der Zusammensetzung derselben leitet sich für die freie Base die Formel $C^6H^{14}N^4O^2$ ab, welche verlangt:

C	41,38 0/0.
H	8,05 »
N	32,18 »
O	18,39 »

Die Lösung des Arginins reagirt stark alkalisch.

Zusammensetzung und Eigenschaften der Salze des Arginins.

Das salpetersaure Arginin, dessen Darstellung im Vorigen schon beschrieben worden ist, krystallisirt aus Wasser in sehr feinen, zu Gruppen vereinigten Nadeln, welche in trockenem Zustand eine kreideweisse Masse bilden. Es löst sich ziemlich leicht in kaltem, leicht in heissem Wasser; in starkem Weingeist ist es wenig löslich, ziemlich leicht dagegen in heissem verdünnten Weingeist. Die wässrigen Lösungen zeigen beim Verdunsten sehr starke Neigung zum Effloresciren. Erhitzt man das trockene Salz, so sintert es schon bei einer unter 100° liegenden Temperatur unter Verlust von Krystallwasser zusammen. Erhitzt man die wässrige Lösung mit Kupferoxydhydrat, so erhält man eine tiefblaue Flüssigkeit, aus welcher beim Erkalten in kleinen Prismen eine Substanz krystallisirt, die man als eine Verbindung des Arginins mit Kupfernitrat betrachten kann. Dieselbe ist schwer löslich in kaltem Wasser.

Für die Analyse wurden zwei Präparate verwendet, welche auf ganz verschiedenem Wege gewonnen worden waren; bei der Darstellung des einen war das Arginin durch Phosphorwolframsäure, bei der Darstellung des zweiten durch

¹⁾ Eine Prüfung dieser Substanz auf Schwefel ergab ein negatives Resultat.

Mercurinitrat aus dem Cotyledonen-Extrakt ausgefällt worden. Beide Präparate wurden zur Reinigung in die obenerwähnte Kupferverbindung verwandelt. Nachdem letztere eine Zeit lang mit kaltem Wasser ausgewaschen worden war, wurde sie mittelst Schwefelwasserstoff zerlegt; aus der vom Schwefelkupfer abfiltrirten Flüssigkeit wurde das salpetersaure Arginin durch Krystallisation gewonnen, sodann noch durch Umkrystallisiren gereinigt und über Schwefelsäure getrocknet. Die Analyse ergab folgende Resultate:

1. 0,3658 gr. Substanz gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd unter Vorlegung von metallischem Kupfer 0,3938 gr. CO^2 und 0,2270 gr. H^2O .
2. 0,2386 gr. Substanz gaben 0,2576 gr. CO^2 ¹⁾. 0,2329 gr. Substanz gaben 0,1490 gr. H^2O .
3. 0,3028 gr. Substanz gaben nach der volumetrischen Methode 77,0 cbcm. N bei $14,5^\circ$ und 720 mm. Druck.
4. 0,3078 gr. Substanz gaben 79,5 cbcm. N bei $14,75^\circ$ und 709 mm. Druck.
5. 0,3150 gr. Substanz verloren bei 100° 0,0105 gr. an Gewicht.

Diese Resultate entsprechen der Formel $\text{C}^6\text{H}^{14}\text{N}^4\text{O}^2$, $\text{HNO}^3 + \frac{1}{2} \text{H}^2\text{O}$ ²⁾, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

1) Die zugehörige Wasserstoffbestimmung ging verloren. Es wurde daher mit einer neuen Substanzprobe eine Wasserstoffbestimmung gemacht. Bei Ausführung der betreffenden Verbrennung legten wir statt des Kali-Apparats einen mit Eisenvitriollösung gefüllten Kugelapparat vor, um zu prüfen, ob etwa Stickoxyd aus dem Verbrennungsrohr austrete. Der Umstand nämlich, dass wir den C-Gehalt ein wenig höher, den N-Gehalt ein wenig niedriger gefunden haben, als die Formel ihn verlangt, würde sich durch die Annahme erklären lassen, dass trotz der Vorlegung von metallischem Kupfer eine sehr geringe Menge von Stickoxyd oder einer anderen Oxydationsstufe des Stickstoffs unzersetzt aus dem Verbrennungsrohr ausgetreten sei. Eine Farbenänderung der im Kugelapparat befindlichen Eisenvitriollösung war jedoch während der Verbrennung nicht zu constatiren. Das in der Kugel des Chlorkaliumrohrs condensirte Wasser zeigte ziemlich stark saure Reaction — was vielleicht auf einen sehr geringen HNO^3 -Gehalt desselben hindeutet.

2) Das salpetersaure Arginin, die erste der von uns analysirten Arginin-Verbindungen, haben wir auch auf einen Gehalt an Schwefel und an Phosphor untersucht — aber mit negativem Resultat.

	Berechnet:	Gefunden:			
		1.	2.	3.	4.
C	29,27 %	29,36	29,40	—	— %
H	6,50 »	6,88	7,16	—	— »
N	28,45 »	—	—	28,25	28,23 »
O	35,78 »	—	—	—	— »

Der Krystallwassergehalt berechnet sich nach obiger Bestimmung zu 3,33%, während die Theorie 3,63% verlangt.

Den Salpetersäuregehalt des Argininnitrats suchten wir nach der Tiemann'schen Modification der Schlösing'schen Methode zu bestimmen, bei deren Ausführung bekanntlich das beim Erhitzen der Substanz mit Salzsäure und Eisenchlorür entwickelte Stickoxyd über ausgekochter Natronlauge aufgefangen und sodann gemessen wird. Wir erhielten aber so stets zu niedrige Zahlen; statt der von der Theorie geforderten 25,6% Salpetersäure wurden in mehreren, unter Verwendung von zwei Präparaten ausgeführten Bestimmungen nur 24,0—24,1% HNO_3 gefunden. Allerdings lieferte uns jene Methode auch für reinen Salpeter etwas zu niedrige Werthe¹⁾; das Deficit war aber in diesem Falle weit geringer als beim Argininnitrat; demnach muss bei Analyse des letzteren Salzes wohl noch eine besondere Fehlerquelle vorhanden gewesen sein. Diesem Salze eine andere Formel zu geben, verbieten schon die w. u. mitgetheilten Resultate, welche bei der Analyse des salzsauren Arginins erhalten wurden; auch lässt sich nicht annehmen, dass die zur Verwendung gekommenen Präparate von Argininnitrat nicht rein gewesen seien, denn dieselben waren in sorgfältigster Weise gereinigt worden und zwei in verschiedener Weise dargestellte Präparate gaben bei der Analyse die gleichen Zahlen. Erwähnt sei schliesslich noch, dass wir beim Umkrystallisiren eines dieser Präparate einige Tropfen verdünnter Salpetersäure zusetzten, um einen Fehler zu verhüten, welcher durch Entweichen von Salpetersäure beim Eindampfen der Lösungen

¹⁾ Statt 100 Th. Salpeter wurden 97—98 Th. wiedergefunden. Das Deficit rührt wohl daher, dass die Natronlauge, über welcher das Stickoxyd aufgesammelt wird, ein wenig auf letzteres einwirkt (m. vergl. Krensl er, Landwirthschaftliche Versuchsstationen, Bd. 31, S. 312 ff.).

möglicherweise hätte entstehen können; doch wurde dadurch am Resultat nichts geändert.

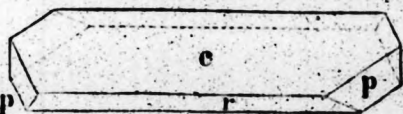
Bei einem Versuch, den Salpetersäuregehalt des Arginin-nitrats in der Weise zu bestimmen, dass wir die Salpetersäure in alkalischer Lösung mittelst Aluminiumfeile zu Ammoniak reducirten und letzteres sodann durch Destillation mit Magnesia ¹⁾ austrieben und in verdünnter Schwefelsäure auffingen, erhielten wir ein etwas zu hohes Resultat.

Die Lösungen des salpetersauren Arginins zeigen Circularpolarisation. Eine wässrige Lösung, welche in 20 cbcm. 2,0 gr. Arginnitrat enthielt, drehte im Soleil-Ventzke'schen Polarisationsapparat im 200 mm.-Rohr $5,75^\circ$ nach rechts (bei 19° C.).

Die oben erwähnte Kupferverbindung, das Arginin-Kupferniträt, bildet bei langsamer Ausscheidung aus der wässrigen Lösung hübsche, aus kleinen dunkelblauen Prismen bestehende Krystallgruppen; bei raschem Erkalten einer concentrirten Lösung bilden sich sehr kleine nadelförmige Krystalle. Der Güte des Herrn Prof. K. Haushofer in München verdanken wir eine krystallographische Untersuchung dieses Salzes; über die Resultate derselben theilt der Genannte uns Folgendes mit:

«Krystallsystem monoklin.

$$a : b : c = 1,7725 : 1 : 1,3780. \quad \beta = 65^\circ 20'.$$



Sehr kleine flache Krystallnadelchen von der Farbe der Kupferoxydammoniaksalze, an welchen die Flächen oP (001) = c , ∞P (110) = p und $P\infty$ (101) = r beobachtet wurden; die Fläche c dominirt, die Krystalle sind stets nach der Orthodiagonale gestreckt.

Gemessen: Berechnet:

$p : p = (110) (\bar{1}10) =$	$116^\circ 19'$	— — (seitlich)
$p : c = (110) (001) =$	$102^\circ 43'$	— —
$c : r = (001) (101) =$	$133^\circ 43'$	— —
$r : p = (101) (\bar{1}10) =$	$100^\circ 59'$	$101^\circ 11'$

¹⁾ Vor dem Zusatz der Magnesia wurde zur Beseitigung der vorhandenen Natronlauge die Flüssigkeit mit einer Säure neutralisirt.

Ebene der optischen Axen die Symmetrieebene. Im convergenten polarisirten Lichte kommt auf die Fläche *c* das Interferenzbild einer Axe zur Erscheinung. Sehr schwacher Dichroismus. »

Das beschriebene Salz verliert im Luftbade bei 100° sein Krystallwasser; es sintert dabei zusammen und färbt sich dunkler. Die bei der Analyse des über Chlorcalcium getrockneten Salzes erhaltenen Zahlen führen zu der Formel $(C_6H_{14}N_4O_2)_2Cu(NO_3)_2 + 3H_2O$; doch fielen die Resultate der Krystallwasserbestimmungen etwas zu hoch aus (vielleicht erleidet schon bei 100° das Salz in geringem Maasse eine tiefergehende Zersetzung).

1. 0,4820 gr. Substanz verloren bei 100° 0,046 gr. an Gewicht und gaben 0,0650 gr. CuO¹⁾.
2. 0,7840 gr. Substanz verloren bei 100° 0,0735 gr. an Gewicht und gaben 0,08464 gr. CuO.
3. 0,324 gr. Substanz verloren bei 100° 0,0305 gr. an Gewicht.

	Berechnet für	Gefunden:		
	$(C_6H_{14}N_4O_2)_2Cu(NO_3)_2 + 3H_2O$:	1.	2.	3.
Cu	10,76 %	10,77	10,78	—
H ₂ O	9,16 »	9,54	9,37	9,41 %.

Das salzsaure Arginin, in der im Vorigen schon beschriebenen Weise dargestellt und durch mehrfaches Umkrystallisiren gereinigt, scheidet sich aus der wässerigen Lösung in glänzenden tafelförmigen Krystallen aus. Dieselben sind leicht löslich in Wasser, aber nicht zerfliesslich. Sie verlieren bei 150° nicht an Gewicht und sind demnach als wasserfrei anzusehen. Die krystallographische Untersuchung dieses Salzes, welche Herr Prof. K. Haushofer gleichfalls auszuführen die Güte hatte, gab nach der gefälligen Mittheilung des Genannten folgende Resultate:

¹⁾ Behufs Ausführung der Kupferbestimmung wurde das Salz im Porcellantiegel vorsichtig geglüht, der Rückstand in Salpetersäure gelöst, in der Lösung das Kupfer durch Ausfällen mittelst Natronlauge etc. in bekannter Weise bestimmt.

« Krystallsystem monoklin.

$$a : b : c = 0,5591 : 1 : 1,1401. \quad \beta = 77^\circ 11'.$$



Farblose, lebhaft glänzende Krystalle der Combination: $\infty P(001) = c$, $\infty P(110) = p$, $\infty P(100) = a$, $\infty P(010) = b$, $\infty P(011) = q$, tafelförmig nach der basischen Fläche c und ausgezeichnet hemimorph, so zwar, dass das Prisma p bloß an der linken, das Klinopinakoid b und das Klinodoma q bloß an der rechten Hälfte der Krystalle, letzteres überdies nur an der oberen Seite als Einzelfläche auftritt. Die Krystalle sind stets mit dem linken Ende aufgewachsen und zu Gruppen verbunden, so dass die Winkelmessungen ziemlich grosse Differenzen ergaben. — Andeutung einer Spaltbarkeit parallel b .

Gemessen: Berechnet:

$a : p = (100) (\bar{1}\bar{1}0) = * 151^\circ 24'$	—
$a : q = (100) (011) = * 98^\circ 32'$	—
$p : c = (\bar{1}\bar{1}0) (001) = * 101^\circ 14'$	—
$a : c = (100) (001) = 103^\circ 0'$	$102^\circ 49'$
$q : c = (011) (001) = 132^\circ 0'$	$131^\circ 58'$

Ebene der optischen Axen senkrecht zur Symmetrieebene; erste Mittellinie nahezu normal auf c . Im convergenten polarisirten Lichte kommen auf der Fläche c die Interferenzbilder beider Axen zur Erscheinung. Dispersion nicht erkennbar.»

Die Lösung des salzsauren Arginins zeigt ebenso wie diejenige des Argininnitrats Circularpolarisation. Eine wässrige Lösung, welche in 50 ccm. 4,0 gr. salzsaures Arginin enthielt, drehte im Soleil-Ventzke'schen Polarisationsapparat im 200 mm.-Rohr $5,3^\circ$ nach rechts.

Die Analyse des bei $100-105^\circ$ getrockneten Salzes gab folgende Resultate ¹⁾:

¹⁾ Das für die Analyse verwendete Präparat war mehrmals aus Wasser umkrystallisiert worden und hinterliess beim Verbrennen keine Asche.

1. 0,3574 gr. Substanz gaben 0,4456 gr. CO₂ und 0,2468 gr. H₂O.
2. 0,3700 gr. Substanz gaben nach der volumetrischen Stickstoffbestimmungsmethode 92,0 cbcm. N bei 23¹/₄° und 724 mm. Druck.
3. 0,2661 gr. Substanz gaben nach der Methode von Kjeldahl 0,071065 gr. N in Ammoniakform (= 16,9 cbcm. Barytlauge)¹⁾.
4. 0,2418 gr. Substanz gaben nach der gleichen Methode 0,064729 gr. N in Ammoniakform (= 15,3 cbcm. Barytlauge).
5. 0,5003 gr. Substanz gaben 0,3380 gr. Ag Cl.
6. 0,5270 gr. Substanz gaben 0,3578 gr. Ag Cl.

Berechnet für C ⁶ H ¹⁴ N ⁴ O ² , HCl:		Gefunden:					
		1.	2.	3.	4.	5.	6.
C	34,20 %	34,01	—	—	—	—	— %
H	7,13	7,67	—	—	—	—	»
N	26,60	—	26,63	26,70	26,77	—	»
O	15,21	—	—	—	—	—	»
Cl	16,86	—	—	—	—	16,71	16,80 »

Die Lösung des salzsauren Arginins löst in der Wärme Kupferoxydhydrat; die so erhaltene blaue Flüssigkeit liefert beim Eindunsten eine krystallinische Kupferverbindung, welche in Wasser sehr leicht löslich ist.

Als die wässrige Lösung des salzsauren Arginins mit Platinchlorid vermischt, die Flüssigkeit im Exsiccator der Verdunstung überlassen wurde, blieb ein Syrup, welcher sich nach einiger Zeit in eine strahlige Krystallmasse verwandelte. Letztere löste sich leicht in verdünntem Weingeist; die Lösung lieferte beim Verdunsten orangerothe Tafeln. Die beschriebene Platinverbindung lässt sich jedoch nicht immer leicht erhalten; in einigen Versuchen wurde der Syrup, welchen die mit Platinchlorid vermischte Lösung des salzsauren Arginins beim Verdunsten lieferte, auch bei wochenlangem Stehen nicht krystallinisch; doch trat letzteres ein, wenn eine geringe Menge der in den anderen Versuchen erhaltenen Krystalle in den Syrup hineingebracht wurden.

Um das schwefelsaure Arginin zu erhalten, neutralisirten wir eine durch Zersetzung der Phosphorwolframsäureverbindung mittelst Kalkmilch dargestellte Argininlösung

¹⁾ 1 cbcm. Barytlauge = 0,004205 gr. N.

mit Schwefelsäure und dunsteten sie sodann im Wasserbade auf ein geringes Volumen ein. Wir erhielten so einen Syrup, welcher bei mehrwöchentlichem Stehen nicht krystallinisch wurde. Als wir diesen Syrup (nachdem er mit Wasser verdünnt worden war) in der Wärme mit Kupferoxydhydrat sättigten und die so erhaltene blaue Flüssigkeit eindunsteten, krystallisirte in hellblauen Nadeln eine Substanz aus, welche als eine Verbindung des Arginins mit Kupfersulfat betrachtet werden kann. Dieselbe löst sich leicht in heissem, nicht ganz leicht in kaltem Wasser. Die Analyse führte zu der Formel $(C_6 H_{14} N_4 O_2)_2 Cu SO_4 + 5\frac{1}{2} H_2 O$, wie folgende Zahlen beweisen:

1. 0,4030 gr. des lufttrockenen Salzes gaben 0,1543 gr. $Ba SO_4$ und 0,0525 gr. $Cu O$ ¹⁾.
2. 0,6410 gr. Substanz gaben 0,2445 gr. $Ba SO_4$ und 0,0825 gr. $Cu O$.
3. 0,3065 gr. Substanz verloren bei 150° 0,0490 gr. an Gewicht.

Der Formel $(C_6 H_{14} N_4 O_2)_2 Cu SO_4 + 5\frac{1}{2} H_2 O$ entsprechen:		Gefunden:		
		1.	2.	3.
Cu	10,46 %	10,40	10,28	
$H^2 SO_4$	16,16	16,12	16,04	
$H^2 O$	16,33 »	—	—	15,99 »

In Bezug auf die Bestimmung des Krystallwassergehalts ist noch Folgendes zu bemerken: Bei 100° verlor das Salz nur ungefähr $\frac{3}{4}$ seines Krystallwassers. Bei 150° betrug der Gewichtsverlust 15,99%, erreichte also fast die von der Theorie geforderte Zahl (ohne dass Anzeichen einer tiefer gehenden Zersetzung der verwendeten Substanz vorhanden waren). Bei 170° trat ein Gewichtsverlust von 17,16% ein; es hatte aber bei dieser Temperatur eine tiefer gehende Zersetzung des Salzes begonnen (die am Boden des Porcellantiegels befindliche Schicht der Substanz hatte sich braun gefärbt; beim

1) Die Ausführung der Kupferbestimmung geschah in folgender Weise: Aus der vom Baryumsulfat abfiltrirten Flüssigkeit wurde das Kupfer durch Schwefelwasserstoff ausgefällt. Das Schwefelkupfer wurde nach dem Trocknen etc. mit Salpetersäure behandelt, aus der filtrirten Lösung das Kupfer durch Natronlauge ausgefällt und als Kupferoxyd gewogen.

Lösen in Wasser blieb ein Rückstand von Kupferoxyd). Der Krystallwassergehalt des Salzes muss demnach zwischen 16 und 17 % liegen; dies führt zu einer Formel mit $5\frac{1}{2}$ Mol. H^2O , welcher auch die bei der Kupfer- und Schwefelsäure-Bestimmung erhaltenen Zahlen entsprechen.

Als wir eine Probe des Argininkupfersulfats durch Schwefelwasserstoff zersetzten und die vom Schwefelkupfer abfiltrirte Flüssigkeit, welche eine Lösung von reinem Argininsulfat sein musste, auf ein geringes Volumen verdunsteten, erhielten wir wiederum nur einen Syrup, welcher nicht zum Krystallisiren zu bringen war.

Versetzt man eine Lösung von Arginin oder Arginincarbonat mit einer in der Kälte gesättigten wässrigen Pikrinsäuresolution, so scheidet sich bald pikrinsaures Arginin in langen, sehr dünnen, goldgelben Nadeln aus. Das Salz ist ziemlich leicht löslich in kochendem Wasser. Es enthält Krystallwasser, welches bei 100° entweicht. Eine nach der volumetrischen Methode ausgeführte Stickstoffbestimmung gab folgendes Resultat:

0,300 gr. bei $100-105^{\circ}$ getrocknete Substanz gaben 68,5 chem. N bei 25° und 722 mm. Druck.

	Berechnet für	Gefunden:
	$C^6 H^{14} N^4 O^2, C^6 H^3 O (NO^2)^3:$	
N	24,32 %	24,16 %.

Setzt man der wässrigen Lösung des salpetersauren Arginins Mercurinitrat-Solution zu, so scheidet sich bald ein starker weisser Niederschlag aus. Quecksilberchlorid erzeugt für sich allein in jener Lösung keine Fällung; fügt man aber einige Tropfen Natriumcarbonat zu, so erhält man einen starken weissen Niederschlag.

Wir haben schliesslich noch das Verhalten des salzsauren Arginins gegen einige der sog. Alkaloid-Reagentien geprüft und dabei folgende Resultate erhalten: In der wässrigen Lösung des genannten Salzes bringt Phosphorantimonsäure ebenso wie Phosphorwolframsäure einen starken

weissen Niederschlag hervor. Kaliumwismuthjodid erzeugt einen rothen Niederschlag. Kaliumquecksilberjodid fällt nichts; setzt man aber Kali- oder Natronlauge zu, so entsteht ein weisser Niederschlag (demgemäss giebt auch das sog. Nessler'sche Reagens eine Fällung). Kaliumcadmiumjodid fällt nichts. Dass durch Gerbsäure das Arginin nicht niedergeschlagen wird, geht schon aus den w. o. gemachten Angaben hervor.

Verhalten des Arginins gegen Säuren und gegen Alkalien.

Als wir eine Probe des reinen Argininnitrats in einem Proberöhrchen mit verdünnter Natronlauge erhitzen, war Ammoniakentwicklung nicht zu bemerken. Doch scheint das Arginin der Einwirkung der Natronlauge nicht völlig zu widerstehen, sondern langsam unter Ammoniakbildung zersetzt zu werden. Denn als wir Argininnitrat in einem Apparat, wie er gewöhnlich zur Bestimmung des Ammoniaks durch Destillation verwendet wird, mit verdünnter Natronlauge erhitzen, die übergehenden Dämpfe in verdünnter Schwefelsäure von bekannter Concentration auffangen und letztere nach $\frac{1}{2}$ - bis $\frac{3}{4}$ stündiger Dauer der Destillation mit Barytlauge zurücktitrirt, wurde die Schwefelsäure nicht mehr ganz in freiem Zustand vorgefunden; die nach dem Ergebniss der Titration berechnete Ammoniakmenge betrug aber nur etwa 1% vom Gewicht des angewendeten Argininnitrats.

Um zu prüfen, ob bei Einwirkung von verdünnter Salzsäure auf Arginin Ammoniak gebildet werde, erhitzen wir 0,5 gr. reines salzsaures Arginin 2 Stunden lang am Rückflusskühler mit 10procentiger Salzsäure; die Flüssigkeit wurde sodann in dem oben erwähnten Apparat mit Magnesia der Destillation unterworfen, die übergehenden Dämpfe in titrirter Schwefelsäure aufgefangen. Letztere fand sich beim Zurücktitriren ihrer ganzen Menge nach in freiem Zustand vor; es hatte also Ammoniakbildung nicht stattgefunden.

Beim Erhitzen mit Barytwasser in einem verschlossenen Gefäss wird das Arginin unter Bildung von Ammoniak, Kohlen-

säure und einem anderen Produkt zersetzt. Für den betreffenden Versuch verwendeten wir eine durch Zerlegung von reinem salzsauren Arginin mittelst feuchten Silberoxyds dargestellte Argininlösung. Dieselbe wurde mit einem Ueberschuss von Barytwasser (3—4 Th. Barythydrat auf 1 Th. Arginin) in einem luftdicht verschlossenen Eisenrohr 12 Stunden lang erhitzt. Beim Oeffnen des Rohrs war starker Ammoniakgeruch zu bemerken; in der Flüssigkeit hatte sich ein Niederschlag ausgeschieden, welcher die Eigenschaften des Baryumcarbonats zeigte. Wir brachten zunächst den Inhalt des Rohrs in eine Platinschale und erhitzen im Wasserbade, bis der Ammoniakgeruch verschwunden war. Dann leiteten wir zur Entfernung des in Lösung vorhandenen Baryts Kohlensäure ein. Die vom Baryumcarbonat abfiltrirte Flüssigkeit lieferte beim Eindunsten einen stark alkalisch reagirenden Syrup, welcher auch bei längerem Stehen nicht krystallinisch wurde¹⁾. Ein Theil dieses Syrups wurde mit verdünnter Salzsäure neutralisirt; die so erhaltene Flüssigkeit verwandelte sich beim Verdunsten in eine aus feinen Nadeln bestehende Krystallmasse. Auch eine mit Schwefelsäure neutralisirte Probe des Syrups lieferte beim Verdunsten Krystalle. Eine nähere Untersuchung der hier vorhandenen Substanz werden wir nach Beschaffung grösserer Materialmengen ausführen.

Gegen Jodwasserstoffsäure scheint das Arginin sehr resistent zu sein. Als wir eine Lösung der genannten Base mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure im zugeschmolzenen Rohr zuerst auf 100°, später bis auf 180° erhitzen, war Jodausscheidung nicht zu constatiren. Die mittelst Bleicarbonat von der Jodwasserstoffsäure befreite Flüssigkeit lieferte beim Verdunsten einen Syrup, aus welchem nichts krystallisirte. Proben dieses Syrups gaben mit Phosphorwolframsäure und mit Pikrinsäure die gleichen Niederschläge, wie eine Argininlösung sie giebt.

1) Eine geringe Menge von Baryumcarbonat, welche sich während des Eindunstens abschied, wurde durch Filtration entfernt.

Verhalten des Arginins gegen salpetrige Säure.

Bringt man Arginin mit Natriumnitrit und verdünnter Schwefelsäure zusammen, so wird es unter Stickstoffentwicklung zersetzt. Die Menge des dabei frei werdenden Stickstoffs bestimmten wir, unter Anwendung von reinem Argininnitrat, in dem von Sachsse und Kormann¹⁾ beschriebenen Apparat. Es zeigte sich, dass diese Stickstoffmenge nicht constant war. 100 Th. Argininnitrat lieferten im Mittel aus 3 Versuchen 8,01 Th. N (es war also ungefähr $\frac{1}{3}$ des im Arginin enthaltenen Stickstoffs in Freiheit gesetzt worden). Die in den Einzelversuchen erhaltenen Resultate schwankten von 6,6—9,0 % N²⁾.

Nachweis des Arginins in etiolirten Kürbiskeimlingen.

Nicht bloss in den aus Lupinenkeimlingen dargestellten wässrigen Extrakten wird, nach vorheriger Beseitigung der Eiweisssubstanzen, durch Phosphorwolframsäure eine Fällung hervorgebracht. Das Gleiche gilt auch für die Extrakte aus etiolirten Kürbiskeimlingen: doch ist bei letzteren der Niederschlag der Quantität nach lange nicht so bedeutend, wie bei den Lupinenkeimlingen. Die Untersuchung dieses Niederschlags zeigte, dass auch hier Arginin vorhanden war.

Für den ersten Versuch verwendeten wir 150 gr. lufttrockne Kürbiskeimlinge. Dieselben wurden mit heissem Wasser extrahirt, der Extrakt durch Behandlung mit Gerbsäure und Bleizucker gereinigt, dann mit Schwefelsäure angesäuert und mit Phosphorwolframsäure versetzt. Den Niederschlag zerlegten wir nach dem Abfiltriren und Auswaschen mittelst Kalkmilch. Die von den unlöslichen Kalkverbindungen abfiltrirte Flüssigkeit wurde, nach Entfernung des in Lösung gebliebenen Kalks, mit Salpetersäure neutralisirt und fast bis

1) Landwirthschaftl. Versuchsstationen, Bd. 17, S. 321.

2) Nur die Hälfte der im Ganzen erhaltenen Stickstoffmenge wurde in Rechnung gestellt — unter der Annahme, dass die andere Hälfte der bei der Reaction verbrauchten salpetrigen Säure entstammte.

zur Syrupconsistenz eingedunstet. Aus derselben schieden sich beim Stehen zunächst Krystalle aus, welche sich bei der Untersuchung als Kaliumnitrat erwiesen ¹⁾; aus der Mutterlauge krystallisirte eine Substanz, welche das Aussehen des Argininnitrats besass. Die wässrige Lösung derselben löste in der Wärme Kupferoxydhydrat; beim Verdunsten lieferte die so erhaltene blaue Flüssigkeit nadelförmige Krystalle, welche im Aussehen dem Argininkupfernitrat glichen. Die Quantität, in welcher wir diese Substanz erhielten, reichte zur Ausführung analytischer Bestimmungen nicht hin.

Bestimmter konnten wir das Arginin in Kürbiskeimlingen nachweisen, welche zuvor mit 90—92procentigem Weingeist extrahirt worden waren — von welchem Material wir von früher her mehrere hundert Gramm in Händen hatten. Die Art und Weise, in welcher wir dieselben verarbeiteten, entsprach ganz den früher gemachten Angaben. Die bei Zerlegung des Phosphorwolframsäure-Niederschlags erhaltene alkalische Flüssigkeit wurde mit Salpetersäure neutralisirt und bis fast zur Syrupconsistenz eingedunstet. Nach einiger Zeit krystallisirte aus derselben ein Salz aus, welches im Aussehen vollständig mit Argininnitrat übereinstimmte. Wir sättigten die wässrige Lösung desselben in der Wärme mit Kupferoxydhydrat und bestimmten in der beim Erkalten sich ausscheidenden Kupferverbindung den Kupfergehalt. Wir erhielten folgende Resultate:

1. 0,6860 gr. lufttrockne Substanz gaben 0,0935 gr. Cu O.
2. 0,5320 gr. lufttrockne Substanz gaben 0,0717 gr. Cu O.

	Berechnet für	Gefunden:	
$(C^6 H^{14} N^4 O^2)^2 Cu (NO^3)^2 + 3 H^2 O:$		1.	2.
Cu	10,76 %	10,88	10,76 %

In der wässrigen Lösung des in der beschriebenen Weise dargestellten und für Argininnitrat zu erklärenden Salzes brachten Mercurinitrat und Phosphorwolframsäure weisse

¹⁾ Da in angesäuerten Flüssigkeiten Kali durch Phosphorwolframsäure gefällt wird, ist das Vorhandensein von Kaliumnitrat in obiger Lösung leicht erklärlich.

Fällungen hervor. Als der durch letzteres Reagens erhaltene Niederschlag mittelst Kalkmilch zerlegt, die Flüssigkeit (nach Beseitigung des in Lösung gebliebenen Kalks) auf ein geringes Volumen verdunstet und dann mit wässriger Pikrinsäure-Solution versetzt wurde, schieden sich feine gelbe Nadeln aus, welche im Aussehen mit dem pikrinsauren Arginin übereinstimmten.

Diese Thatsachen führen zu dem Schluss, dass auch in den Kürbiskeimlingen Arginin sich findet. Die Quantität desselben ist aber hier sehr viel geringer, als in den Lupinenkeimlingen.

Im Vorigen sind die Ergebnisse dargelegt, welche wir bei Untersuchung des Arginins bis jetzt erhalten haben. Ueber die Zersetzungsprodukte dieser Base hoffen wir später weitere Mittheilungen machen zu können.

Das Arginin zeigt wenig Aehnlichkeit mit irgend einer der aus Pflanzen früher abgeschiedenen Basen, dagegen gleicht es in manchen Punkten einem wohlbekannten Bestandtheil des thierischen Harns, nämlich dem Kreatinin. Auch das letztere ist bekanntlich leicht löslich in Wasser, reagirt alkalisch, wird gefällt durch Phosphorwolframsäure, sowie durch Quecksilbersalze und giebt krystallinische Verbindungen mit manchen Metallsalzen (nach den Versuchen Liebig's auch mit Kupferoxydsalzen). Vielleicht besteht auch eine Verwandtschaft zwischen dem Arginin und den kreatininähnlichen Basen, welche A. Gautier¹⁾ aus dem thierischen Muskel abgeschieden und mit dem Namen Leukomaine belegt hat.

Das Arginin findet sich in den Lupinenkeimlingen in beträchtlicher Menge vor. Bei der Verarbeitung der getrockneten Cotyledonen von Keimlingen, welche 2 bis 2½ Wochen lang im Dunkeln vegetirt hatten, betrug die Ausbeute an salpetersaurem Arginin 3 bis 4% des Ausgangsmaterials. Da

1) A. Gautier, Sur les alcaloides dérivés de la destruction bacterienne ou physiologique des tissus animaux. Paris 1886.

bei Abscheidung dieses Salzes jedenfalls verschiedene Verlustquellen sich geltend machen, so muss die in den Cotyledonen vorhandene Argininmenge noch grösser gewesen sein, als aus jener Ausbeute sich berechnet ¹⁾. In den Kürbiskeimlingen dagegen ist das Arginin offenbar nur in sehr geringer Menge vorhanden.

Die Frage nach der Bildungsweise des Arginins in den Keimlingen lässt sich zwar zur Zeit nicht mit Sicherheit beantworten; aber man muss es doch für sehr wahrscheinlich erklären, dass es die Eiweissstoffe sind, welche in letzter Linie das Bildungsmaterial für die genannte Base geliefert haben. Denn es finden sich in den ungekeimten Lupinensamen nichteiweissartige Stickstoffverbindungen nur in so geringer Menge vor, dass dieselben kaum die Stickstoffquantität geliefert haben können, welche nach längerer Vegetation der Keimlinge im Dunkeln in denselben in Form von Arginin enthalten ist.

Dieser Umstand giebt noch zu einigen Betrachtungen Veranlassung.

Bekanntlich ist sowohl in Lupinenkeimlingen, wie in manch' andern Keimpflanzen Asparagin enthalten, und zwar in so grosser Quantität, dass es wiederum nur aus den Eiweisssubstanzen entstanden sein kann. Es ist nun von Pfeffer ²⁾ darauf hingewiesen worden, dass ein kohlenstoff- und wasserstoffhaltiger Rest übrig bleiben muss, wenn aus einem Eiweissstoff Asparagin als einziges stickstoffhaltiges Produkt entsteht. Gesetzt z. B., dass in Erbsen- oder Bohnen-

¹⁾ Nach Bestimmungen, welche im hiesigen Laboratorium früher ausgeführt wurden, beträgt die Stickstoffmenge, welche aus den eiweissfreien Extrakten in die Phosphorwolframsäure-Niederschläge eingeht, bei 11—12tägigen etiolirten Lupinenkeimlingen 1,6—2% (bezogen auf die Trockensubstanz der Keimlinge). Gehörte diese Stickstoffmenge ihrem ganzen Betrage nach dem Arginin an, so müssten die Keimlinge in der Trockensubstanz 5—6% Arginin enthalten. Ohne Zweifel gehen aber in den Phosphorwolframsäure-Niederschlag auch noch andere stickstoffhaltige Stoffe (so z. B. Xanthinkörper) ein.

²⁾ Jahrbücher für wissenschaftliche Botanik, Bd. 8, S. 555.

keimlingen Legumin in Asparagin verwandelt wird, so ergeben sich folgende Zahlen:

126 Th. Legumin können liefern 100 Th. Asparagin,

	enthaltend:		enthaltend:	Differenz:
C	64,9 Th.		36,4 Th.	+ 28,5 Th.
H	8,8 »		6,1 »	+ 2,7 »
N	21,2 »		21,2 »	0 »
O	30,6 »		36,3 »	- 5,7 »
S	0,5 »		—	—

Es würde also ein Rest von 28,5 Th. C und 2,7 Th. H übrig bleiben, während gleichzeitig 5,7 Th. O aufgenommen werden müssten¹⁾. Dieser C- und H-Rest könnte im Athmungsprocess zu Kohlensäure und Wasser verbrannt werden oder auch vielleicht bei Bildung eines Kohlehydrats Verwendung finden.

Durch den später geführten Nachweis, dass in den Keimpflanzen neben Asparagin (und Glutamin) auch Leucin, Amidovaleriansäure, Tyrosin und Phenylamidopropionsäure auftreten, ist aber die Grundlage der obigen Rechnung erschüttert worden. Denn jene Amidosäuren, welche wir gleichfalls als Produkte der in den Keimpflanzen erfolgenden Eiweisszersetzung ansehen dürfen, sind weit ärmer an Stickstoff, dagegen theilweise reicher an Kohlenstoff und an Wasserstoff als die Eiweisssubstanzen, wie sich aus folgender Zusammenstellung ergibt:

Amidovaleriansäure	enthält . . .	51,28% C	9,40% H	11,96% N.
Leucin	» . . .	54,96 »	9,92 »	10,69 »
Tyrosin	» . . .	59,56 »	6,07 »	7,73 »
Phenylamidopropionsäure	» . . .	65,45 »	6,67 »	8,45 »
Eiweissstoffe enthalten im Mittel ²⁾		53,0 »	7,0 »	16,0 »

1) Entsteht statt des Asparagins Glutamin, so ist die Sachlage eine ähnliche; doch würde weniger C und H übrig bleiben.

2) Es ist dabei noch darauf aufmerksam zu machen, dass sehr viele vegetabilische Eiweisssubstanzen beträchtlich reicher an N und ärmer an C sind, als den oben aufgeführten Zahlen (welche man für die Durchschnittszusammensetzung der Eiweissstoffe gewöhnlich anzugeben pflegt) entspricht.

Es liegt auf der Hand, dass ein Gemenge von Asparagin mit den aufgeführten Amidosäuren einen Kohlenstoff- und Stickstoff-Gehalt besitzen kann, welcher von demjenigen eines Eiweissstoffs nicht wesentlich differirt, und es muss demnach als möglich bezeichnet werden, dass bei einer Eiweisspaltung, welche zur Bildung solcher stickstoffhaltigen Produkte führt, kein stickstoffreicher Körper übrig bleibt. Allerdings ist nachgewiesen, dass die oben genannten Amidosäuren in den Pflanzen in der Regel nur in sehr geringer Menge sich finden. In den Lupinenkeimlingen z. B. prävalirt das Asparagin so sehr, dass höchst wahrscheinlich das in diesen Keimlingen vorhandene Amidgemenge stickstoffreicher und kohlenstoffärmer ist, als die Eiweisssubstanz, aus welcher es sich gebildet hat¹⁾. Ob aber das Gleiche auch für die Amidgemenge in anderen Keimlingen gilt, kann zweifelhaft sein.

Für Betrachtungen solcher Art ist nun die Auffindung des stickstoffreichen Arginins in den Keimlingen von Bedeutung. Wenn Eiweissstoffe in solcher Weise zerfallen könnten, dass Arginin als alleiniges stickstoffhaltiges Produkt entstände, so müsste ein sehr beträchtlicher C- und H-haltiger Rest übrig bleiben, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

201,12 Th. Eiweisssubstanz ²⁾ können liefern 100 Th. Arginin,			
	enthaltend:	enthaltend:	Differenz:
C	106,59 Th.	41,38 Th.	+ 65,21 Th.
H	14,08 »	8,05 »	+ 6,03 »
N	32,18 »	32,18 »	—
O	46,26 »	18,39 »	+ 27,87 »
S	2,01 »	—	—

1) Für das in den Lupinenkeimlingen enthaltene Gemenge von Amidem und Arginin lässt sich sogar mit Bestimmtheit behaupten, dass es reicher an N und ärmer an C sein muss, als eine Eiweisssubstanz; denn in diesem Gemenge prävaliren ohne Zweifl die stickstoffreicheren Bestandtheile (Asparagin und Arginin) so sehr, dass durch das Vorhandensein der stickstoffärmeren Amidosäuren (deren Menge sich nicht genau angeben lässt) die Sache nicht geändert werden kann.

2) Unter der Annahme, dass die Eiweisssubstanz 53,0% C, 7,0% H, 16,0% N, 23,0% O und 1,0% S enthält.

Nun wissen wir freilich nicht, ob unmittelbar aus den Eiweissstoffen Arginin sich bilden kann. Es ist ja möglich, dass dieser Körper erst aus denjenigen stickstoffhaltigen Stoffen entsteht, welche beim ersten Zerfall der Eiweissstoffe in den Keimpflanzen sich bilden, und also ein Produkt complicirter Umsetzungen ist. Falls aber auch ein Eiweissstoff nicht direkt, sondern erst durch mehrere Zwischenprodukte hindurch in Arginin überginge, so könnte doch obige Rechnung ihre Berechtigung behalten.

Aus manchen Thatsachen scheint man schliessen zu müssen, dass im pflanzlichen Organismus beim Zerfall von Eiweisskörpern Kohlehydrate oder andere stickstofffreie Baustoffe sich bilden können¹⁾. Für die Annahme, dass eine Eiweisszersetzung, bei welcher als stickstoffhaltige Produkte Asparagin und Amidosäuren entstehen, auch zur Bildung solcher stickstofffreier Stoffe führt, lässt sich zur Zeit der Beweis kaum beibringen²⁾. Nun treten aber in Pflanzentheilen, in denen lebhafter Zerfall von Eiweissstoffen erfolgt, auch zwei ihrer chemischen Natur nach von Asparagin und den Amidosäuren sehr verschiedene Substanzen von hohem Stickstoffgehalt auf, nämlich Allantoin³⁾ und Arginin. Können etwa Eiweisskörper in der Weise umgewandelt werden, dass aus ihnen neben Allantoin und Arginin Kohlehydrate oder andere stickstofffreie Stoffe sich bilden?

Eine Beantwortung dieser Frage ist auf Grund unserer gegenwärtigen Kenntnisse wohl nicht zu geben; sie muss der Zukunft überlassen bleiben.

1) Insbesondere zwingen wohl die Beobachtungen, welche man bei der Ernährung von gewissen Pilzen durch Eiweissstoffe gemacht hat, zu einer solchen Schlussfolgerung.

2) M. vgl. E. Schulze, Ueber den Eiweissumsatz im Pflanzenorganismus, III (Landwirthschaftliche Jahrbücher, Bd. 14, S. 724—729).

3) Allantoin ist noch stickstoffreicher und kohlenstoffärmer als Arginin; es enthält 30,38 % C, 3,80 % H, 35,44 % N und 30,38 % O.