

Ueber den Eiweissumsatz und die Bildungsweise des Asparagins und des Glutamins in den Pflanzen.

Von
E. Schulze.

(Der Redaction zugegangen am 19. November 1898.)

In einer vor etwa einem Jahre in dieser Zeitschrift publicirten Abhandlung¹⁾ sind von mir die Anschauungen dargelegt worden, die ich mir auf Grund experimenteller Untersuchungen über den Umsatz der Eiweissstoffe in der Pflanze gebildet habe: auch suchte ich dort zu erklären, wie die starke Anhäufung des Asparagins und des Glutamins in Keimpflanzen zu Stande kommt. Auf diesen Gegenstand komme ich hier zurück, dazu veranlasst durch die Aeusserungen, welche inzwischen von anderer Seite darüber gemacht worden sind.

In einer unter dem Titel «Ueber die Entstehung und Umwandlung des Lecithins in der Pflanze» publicirten Abhandlung²⁾ behandelt J. Stoklasa «den Umsatz des Lecithins und der Eiweissstoffe in Pflanzen aus dunklem Vegetationsraum». Er zeigt, dass bei grünen Lupinenpflanzen, welche in einen dunklen Raum gebracht worden waren und darin 13 Tage lang verweilten, sowohl in den Blättern wie in den Wurzelknöllchen eine starke Abnahme der Eiweisssubstanzen, dagegen eine Zunahme der durch Salzsäure unter Abspaltung von Ammoniak zersetzbaren Amide (Asparagin und Glutamin) erfolgte. Diese Wahrnehmung steht in Uebereinstimmung mit den Ergebnissen unserer Untersuchungen; von E. Bosshard, E. Kisser

1) Diese Zeitschrift, Bd. XXIV, S. 18—114.

2) Ebendasselbst, Bd. XXV, S. 398—405.

und mir¹⁾ ist schon vor vielen Jahren nachgewiesen worden, dass in jungen Leguminosen- und Gramineenpflanzen, wenn man dieselben 6—8 Tage lang in einem dunklen Raum vegetieren lässt, die Eiweisssubstanzen an Menge rasch abnehmen, während gleichzeitig die durch Salzsäure zersetzbaren Amide sich stark vermehren. Es gelang uns leicht, aus so behandelten Pflanzen Asparagin in Krystallen abzuscheiden: aus Blättern der Rübe und des Kohlrabis, welche für einige Tage ins Dunkle gebracht worden waren, habe ich später auch Glutamin darstellen können.²⁾ Ob aber Asparagin und Glutamin die einzigen durch Salzsäure zersetzbaren Amide waren, welche in den ins Dunkle gebrachten Pflanzen beim Umsatz der Eiweissstoffe sich bildeten, ist eine noch offene Frage.³⁾

Nachdem Stoklasa aus seinen Versuchen auch noch den Schluss abgeleitet hat, dass die Verdunkelung sowohl in den Blättern wie in den Wurzelknöllchen eine Abnahme des Lecithingehalts zur Folge hat, kommt er auf die Bildungsweise des Asparagins zu sprechen. Auf Seite 402 seiner Abhandlung sagt er Folgendes: «Es ist sehr schwer, sich über die bei der Asparaginbildung stattfindenden chemischen Vorgänge zu äussern: die Verhältnisse scheinen derartige zu sein, dass bei Dissimilationsprocessen der Sauerstoff nicht nur auf die Kohlenhydrate, sondern auch auf die Eiweissstoffe einwirkt, und aus den letzteren das Asparagin entsteht. E. Schulze nimmt allerdings auf Grund seiner Versuche an, dass die Zersetzung der Eiweissstoffe bei den Dissimilationsprocessen durch eine Hydrolyse stattfindet, und zwar in der von E. Drechsel angedeuteten Weise.»

Nach diesen Aeusserungen scheint Stoklasa der von

1) Ebendasselbst, Bd. IX, S. 434 u. 435, Landwirthsch. Versuchsst., Bd. XXXVI, S. 1.

2) Diese Zeitschrift, Bd. XX, S. 327.

3) Die aus verdunkelten Haferpflanzen abscheidbare Asparaginmenge blieb hinter der Quantität, die sich nach Sachsse's Methode aus dem beim Kochen eines wässerigen Extracts mit Salzsäure entstandenen Ammoniak berechnete, so sehr zurück, dass auf das Vorhandensein anderer durch Salzsäure zersetzbarer Amide zu schliessen war. Die Abscheidung von Glutamin gelang uns nicht.

mir für die fraglichen Prozesse gegebenen Erklärung nicht zuzustimmen. Es ist mir jedoch auffallend, dass er in seiner Abhandlung nur ältere von meinen Arbeiten citirt, die letzte meiner bezüglichen Publicationen dagegen unerwähnt lässt. In dieser letzten Publication habe ich aber den Beweis dafür erbracht, dass in Keimpflanzen Asparagin aus anderen Produkten des Eiweissumsatzes gebildet wird, und zwar aus Produkten, welche weder Albumosen noch Peptone sind, und ich darf wohl erwarten, dass dies bei Erörterungen berücksichtigt wird, deren Gegenstand die zur Asparaginbildung führenden chemischen Vorgänge bilden.

Jener Nachweis ist bisher nur an Keimpflanzen beigebracht worden; ich habe es für eine noch offene Frage erklärt, ob auch in den ins Dunkle versetzten grünen Pflanzen Asparagin aus anderen Produkten des Eiweissumsatzes entsteht. Um diese Frage entscheiden zu können, müsste man über die chemischen Vorgänge, die in den so behandelten Pflanzen sich abspielen, eingehendere Kenntnisse besitzen, als es zur Zeit der Fall ist.¹⁾ Es sind mir aber keine Thatsachen bekannt, welche uns zwingen könnten, die obige Frage zu verneinen. Ich habe dies in meiner oben citirten Abhandlung²⁾ ausgesprochen, und die Versuche Stoklasa's haben keine Resultate gehabt, welche mich veranlassen könnten, diese Meinung zu ändern.

Was nun die von Stoklasa bevorzugte Ansicht betrifft, dass bei der Oxydation der Eiweissstoffe Asparagin entstehe — eine Ansicht, welche schon früher von anderer Seite aus-

1) Wir wissen bis jetzt nur, dass in den ins Dunkle gebrachten Pflanzen die Eiweissstoffe an Menge abnehmen, während dagegen die durch Salzsäure unter Ammoniakbildung zersetzbaren Stickstoffverbindungen sich vermehren, und dass unter diesen Stickstoffverbindungen Asparagin und Glutamin sich finden; ob aber diese beiden Amide die einzigen durch Säuren unter Ammoniakbildung zersetzbaren Stickstoffverbindungen sind, welche sich vorfinden, ob neben ihnen auch Amidosäuren der fetten und der aromatischen Reihe, Arginin u. s. w. auftreten, das sind Fragen, welche noch der Beantwortung harren.

2) Vergl. S. 87.

gesprochen wurde —, so äussert sich W. Pfeffer¹⁾ über dieselbe folgendermassen: « Der Wirklichkeit entsprechen sicher nicht die Vermuthungen von Palladin und Loew, nach denen speciell das Asparagin im Athmungsprocess, die übrigen Amidkörper aber durch proteolytische Zerspaltung gebildet werden sollen. Jedenfalls ist durch Versuche festgestellt, dass auch bei Ausschluss von Sauerstoff in der intramolekularen Athmung Asparagin reichlich entsteht. Dazu ist noch zu bemerken, dass O. Loew seine hier von Pfeffer kritisirte Annahme schon vor längerer Zeit aufgegeben und durch eine andere ersetzt hat, welche in Uebereinstimmung mit den von mir ausgesprochenen Anschauungen steht.

Die Annahme, dass bei der Oxydation der Eiweissstoffe in der Pflanze Asparagin sich bilde, findet auch keine Stütze in den in Bezug auf das chemische Verhalten der Eiweissstoffe gemachten Erfahrungen. In meiner oben citirten Abhandlung habe ich es jedoch für möglich erklärt, dass die Umwandlung anderer Produkte des Eiweissumsatzes in Asparagin mit Oxydationsprocessen zusammenhänge. Es sei hier erwähnt, dass eine dahingehende Annahme trotz der Beobachtungen, welche über die Asparaginbildung im intramolekularen Stoffwechsel bei Sauerstoffausschluss gemacht wurden, aufrecht erhalten werden könnte; denn nach den von mir ausgesprochenen Anschauungen kann ja Asparagin, ausser durch Umwandlung anderer Produkte des Eiweissumsatzes, auch durch Spaltung der Eiweissstoffe bzw. der Peptone in gewisser Menge direkt gebildet werden.²⁾ Uebrigens habe ich in meiner Abhandlung hervorgehoben, dass eine Schlussfolgerung in Bezug auf die Art und Weise, in welcher Asparagin aus anderen Produkten des Eiweissumsatzes entstehe, aus meinen Untersuchungen nicht abzuleiten sei, und dass diese Frage für eine noch offene erklärt werden müsse. Die in dieser Frage von mir gemachten Aeusserungen hatten hauptsächlich den Zweck, zu zeigen, dass die Umwandlung gewisser Eiweisszersetzungsprodukte in Asparagin mit

1) Pflanzenphysiologie, II. Auflage, Bd. I., S. 464.

2) Man vergl. meine Abhandlung, diese Zeitschrift, Bd. XXIV.

Hilfe von chemischen Vorgängen erfolgen kann, deren Stattfinden im Organismus entweder schon nachgewiesen, oder doch mit grosser Wahrscheinlichkeit anzunehmen ist. Es ist aber möglich, dass der fragliche Process in anderer Weise verläuft.¹⁾

Die letzte der Bemerkungen, die ich zu Stoklasa's Abhandlung zu machen habe, betrifft die von diesem Autor auf Seite 403 und 405 ausgesprochene Ansicht, dass in den phanerogamen Pflanzen die Eiweissynthese nur unter Mitwirkung des Lichts stattfindet. Diese Ansicht steht in Widerspruch mit den Resultaten der Versuche Kinoshita's, Hansteen's, Susuki's und Zalesky's²⁾ und würde nur aufrecht erhalten werden können, wenn zuvor die Unrichtigkeit der in diesen Versuchen erhaltenen Ergebnisse nachgewiesen worden wäre.

Nach den Vorstellungen, die ich mir auf Grund meiner Untersuchungen über den Umsatz der Eiweissstoffe in Keimpflanzen gebildet habe, erfährt ein grosser Theil der Stickstoffverbindungen, die beim Zerfall der Eiweissstoffe bezw. der aus diesen zunächst gebildeten Albumosen und Peptone entstanden sind, im Stoffwechsel der Keimpflanzen eine Umwandlung, bei welcher Asparagin und Glutamin entstehen: der Zweck dieses Processes ist die Beschaffung eines für die Eiweissynthese geeigneten stickstoffhaltigen Materials. Der ungleichmässige Verbrauch jener Eiweisszersetzungsprodukte für diesen Process in den verschiedenen Keimpflanzen hat zur Folge, dass

1) Von O. Loew und seinen Schülern ist nachgewiesen worden, dass in den Pflanzen nach der Zuführung von Ammoniaksalzen Asparaginbildung erfolgt. Wenn also durch Zersetzung der beim Eiweisszerfall entstandenen Amidokörper Ammoniak entsteht, so ist damit ein zur Asparaginbildung verwendbares stickstoffhaltiges Material geschaffen. Es ist aber möglich, dass die Bildung von Ammoniak aus Amidokörpern nicht durch Oxydation der letzteren, sondern in anderer Weise erfolgt.

2) Die meisten der bezüglichen Publicationen sind in meiner schon mehrfach erwähnten Abhandlung (diese Zeitschr. Bd. XXIV) citirt worden; die Arbeiten Zalesky's finden sich in den Berichten der D. Botan. Gesellsch. Bd. XV.

man in Keimpflanzen, deren Vegetationszeit $1\frac{1}{2}$ —2 Wochen betragen hat, neben Asparagin und Glutamin bald mehr, bald weniger Leucin, Tyrosin, Arginin etc. vorfindet.

W. Pfeffer will die ungleichmässige Zusammensetzung des in den Keimpflanzen enthaltenen Amidgemenges und die grossen Unterschiede, die im Gehalt der Pflänzchen an Asparagin, Glutamin, Leucin, Tyrosin, Arginin etc. sich zeigen, durch die Annahme erklären, dass die Eiweissstoffe auch bei gleicher Constitution in Folge eines in verschiedener Weise ausgeführten Abbaues im pflanzlichen Stoffwechsel ganz ungleich zusammengesetzte Gemenge stickstoffhaltiger Zersetzungsprodukte liefern können.¹⁾

Die zweite Auflage des Handbuches der Pflanzenphysiologie, in welcher die bezüglichen Aeusserungen Pfeffer's sich finden, ist etwas später im Druck erschienen, als meine oben citirte Abhandlung und lag mir also beim Niederschreiben dieser Abhandlung nicht vor. Die Bedeutung, welche dem Werke Pfeffer's zukommt, verbietet es mir, die von ihm aufgestellte Theorie unberücksichtigt zu lassen; ich muss sie einer Besprechung unterwerfen.²⁾

Auf dem von Pfeffer eingeschlagenen Wege würde man zu einer Erklärung aller hier in Betracht kommenden Erscheinungen nur dann gelangen, wenn man annehmen wollte.

1) Auf Seite 464 sagt Pfeffer Folgendes: <Da bei der Verarbeitung im lebendigen Protoplasten, wie aus den synthetischen Operationen hervorgeht, die allermannigfachsten Atomumlagerungen in elegantester Weise vollbracht werden, so muss eine gleiche Befähigung auch in Bezug auf die regressive Metamorphose zugestanden werden. Es ist deshalb sehr wohl möglich, dass der Abbau von Anbeginn in verschiedener Weise ausgeführt wird und andere Produkte liefert, als die Zerspaltung der Eiweissstoffe durch Enzyme, Säuren u. s. w. Uebrigens lehren die zahlreichen Fälle von sogenannter Tautomerie, dass bei verschiedener Wechselwirkung im Acte der Zerspaltung eine differente Atomverkettung erreichbar ist, und nach verschiedenen Erfahrungen über die Proteinstoffe ist es zudem zweifelhaft, ob die Amidosäuren in dem Molekül der Eiweissstoffe präformirt sind.>

2) Einige Bemerkungen, die ich in den Landwirthsch. Jahrbüchern, Bd. 27, S. 514, darüber gemacht habe, genügen für diesen Zweck nicht.

dass die hydrolytische Spaltung der Eiweissstoffe¹⁾ auch ohne die Bildung von aromatischen Amidosäuren und von Hexonbasen (Arginin etc.) zu verlaufen vermöge und dass z. B. Asparagin und Leucin oder Glutamin, Leucin und Amidovaleriansäure die einzigen Spaltungsprodukte sein könnten. Einer solchen Annahme entsprechen aber nicht die beim Studium des chemischen Verhaltens der Eiweissstoffe gemachten Erfahrungen und die daraus abgeleiteten Folgerungen.

Heutzutage zweifeln wohl nur Wenige an der Richtigkeit der von A. Kossel ausgesprochenen Ansicht «dass in dem grossen Molekül der Eiweissstoffe kleinere Verbände existiren, die in sich ein festeres Gefüge besitzen und die deshalb bei jeder hydrolytischen Zersetzung der Eiweisskörper als Spaltungsprodukte auftreten.»²⁾ Zu diesen Verbänden, welche gewissermassen die Bausteine des Eiweissmoleküls bilden, rechnet man, auf Grund von Kossel's schönen Untersuchungen, die Protamine. Eine Stütze für diese Annahme bildet u. A. Kossel's Beobachtung, dass die Protamine, die man aus dem Sperma der Fische isoliren kann, sich mit Eiweissstoffen zu vereinigen vermögen, wobei neue, den Histonen gleichende Eiweisskörper entstehen. Auf das Vorhandensein von Protamingruppen im Eiweissmolekül würde auch die Fähigkeit der Eiweissstoffe, mit den sogenannten Alkaloidreagentien Fällungen zu geben, sich zurückführen lassen.

Diese Protamingruppen betrachtet man als die Quelle für die bei der Spaltung der Eiweissstoffe entstehenden Hexonbasen (Arginin, Lysin und Histidin). Da nun die aus dem Sperma der Fische isolirten Protamine bei der Zersetzung sowohl durch Säuren wie durch Trypsin nur Hexonbasen, aber keine Monoamidosäuren liefern,³⁾ so ist anzunehmen, dass auch

1) Die Bezeichnung «Eiweissstoffe» gebrauche ich hier in dem Sinne, wie es in Neumeister's Handbuch der physiolog. Chemie geschieht; ich verstehe darunter also die «eigentlichen Eiweissstoffe.»

2) Kossel. Ueber die Eiweissstoffe (Vortrag, gehalten auf dem Physiologen-Congress in Cambridge, abgedruckt in der D.^l med. Wochenschrift, 1898, Nr. 37).

3) Nach den Untersuchungen Kossel's und seiner Schüler.

aus den Protamingruppen der Eiweisskörper bei der hydrolytischen Zersetzung nur Hexonbasen, dagegen keine Monoamidosäuren entstehen.

Wie man die Existenz von Protamingruppen im Eiweissmolekül annimmt, so bezweifelt man auch kaum, dass darin Benzolkerne sich vorfinden. Als Stützen für diese Annahme dienen neben der Thatsache, dass die Eiweissstoffe sowohl bei der Zersetzung durch Säuren oder durch Alkalien oder durch Trypsin als auch bei der Fäulniss¹⁾ und bei der Oxydation aromatische Produkte liefern, noch einige andere Erfahrungen. Für das Vorhandensein eines hydroxylierten Benzolkerns spricht ausser der Thatsache, dass das Eiweiss die Millon'sche Reaction unter Umständen gibt, unter denen eine Abspaltung von Tyrosin aus dem Eiweiss noch nicht erfolgt, auch ein von E. Baumann angegebener Versuch.²⁾ Dass daneben ein nicht hydroxyliertes Benzolkern sich vorfindet, schliesst man aus der Bildung von Benzoesäure und Benzaldehyd bei der Oxydation der Eiweissstoffe,³⁾ sowie aus dem Auftreten von Phenylalanin (Phenyl- α -Amidopropionsäure) unter den Eiweisszeretzungsprodukten. Bei der hydrolytischen Spaltung der Eiweissstoffe treten diese Benzolkerne in Form von Tyrosin und Phenylalanin aus. Es hat noch Niemand nachzuweisen vermocht, dass eine zur Entstehung krystallisirender Produkte führende hydrolytische Spaltung eines Eiweiss-

1) Auch in dem reifenden Käse liefern die unter Einwirkung von Mikroben sich zersetzenden Proteinstoffe ein aromatisches Produkt (Tyrosin).

2) Baumann beschreibt im Archiv für Physiologie, Bd. 29, S. 420 diesen Versuch folgendermassen: «Schüttelt man eine in der Kälte bereitete Lösung von Albumin in Kalilauge von 5^o%, so findet die Bildung einer Aetherschwefelsäure in kleiner, aber deutlich nachweisbarer Menge statt. Dieses Verhalten kommt ausschliesslich den Phenolen und ihren Derivaten zu.»

3) Von Wichtigkeit ist insbesondere die Beobachtung, dass Eiweiss schon bei vorsichtigem Oxydiren mit Permanganat bei gewöhnlicher Temperatur eine kleine Menge von Benzoesäure (1.5—1.6%, vom Gewicht des Eiweisses) liefert. (Dies ist angegeben von O. Loew.)

stoffes¹⁾ ohne die Bildung aromatischer Amidosäuren verlaufen kann.

Aus dem im Vorigen Gesagten ergibt sich ferner die Annahme, dass die Quantitäten, in denen bei der hydrolytischen Spaltung der Eiweissstoffe die Hexonbasen und die aromatischen Amidosäuren entstehen, von der grösseren oder geringeren Anzahl der ins Eiweissmolekül als Bausteine eingefügten Protamingruppen und aromatischen Atomcomplexe abhängen.²⁾

Die bei der hydrolytischen Spaltung der Eiweissstoffe ausserhalb des Organismus auftretenden Stickstoffverbindungen sind bis auf zwei³⁾ auch in den Keimpflanzen gefunden worden (nur mit dem nicht schwer ins Gewicht fallenden Unterschiede, dass in den Pflanzen bis jetzt nicht Asparaginsäure und Glutaminsäure, sondern nur Asparagin und Glutamin gefunden wurden). Dieses Resultat, zu dessen Gewinnung jahrelange Arbeit erforderlich war,⁴⁾ ist in mehrfacher Beziehung bemerkenswerth. Erstens gibt die Qualität der in den Keimpflanzen auftretenden Produkte des Eiweissumsatzes keinen

1) Was ich hier unter «Eiweissstoffen» verstehe, ist ersichtlich aus Anmerkung 1 auf S. 417.

2) Nach den von N. Rongger und mir ausgeführten Versuchen liefern Proteinsubstanzen, die aus Coniferensamen dargestellt waren, fast viermal so viel Arginin, als derjenige Eiweisskörper, aus welchem man früher die grösste Ausbeute an Arginin erhalten hatte. Dies deutet doch auf einen ungleichen Aufbau der verschiedenen Eiweisskörper und erklärt sich, wenn man annimmt, dass in dem einen Falle eine grössere, in dem anderen Falle eine geringere Zahl von Protamingruppen ins Eiweissmolekül eingefügt ist. Dabei ist noch darauf aufmerksam zu machen, dass jene Proteinstoffe der Coniferensamen auch bei der Keimung der Samen eine ungewöhnlich grosse Argininmenge lieferten.

3) Nicht nachgewiesen sind Lysin und Histidin, auf welche man aber bis jetzt die Keimpflanzen kaum untersucht hat.

4) Ich erinnere hier daran, dass Phenylalanin und Arginin zuerst in Keimpflanzen aufgefunden worden sind. Das Phenylalanin wurde bald darauf von J. Barbieri und mir auch bei Zersetzung von Eiweissstoffen durch Salzsäure erhalten. Das Arginin aber ist erst viele Jahre später durch S. G. Hedin unter den bei der Spaltung der Eiweissstoffe entstehenden Produkten nachgewiesen worden.

Grund zu der Annahme, dass die Eiweisszersetzung in der Pflanze in Folge von Atomumlagerungen andere Produkte liefert,¹⁾ als die Spaltung der Eiweissstoffe durch Säuren oder durch Trypsin. Zweitens aber gelangen wir, wenn wir aus der Natur der Produkte uns eine Vorstellung über jene in den Keimpflanzen stattfindende Zersetzung der Eiweissstoffe machen wollen, zu der Annahme, dass dieselbe eine hydrolytische ist.²⁾

Manche jener Produkte konnten aber aus manchen Keimpflanzen nicht erhalten werden.³⁾ So liessen sich z. B. zuweilen keine aromatischen Amidosäuren nachweisen, während Asparagin und Amidosäuren der fetten Reihe vorhanden waren. Darf man nun annehmen, dass in solchen Fällen aus den aromatischen Atomgruppen der zerfallenen Eiweissstoffe nicht Tyrosin und Phenylalanin, sondern Asparagin, Leucin und Amidovaleriansäure entstanden sind? Eine solche Annahme würde in der Luft stehen: denn es ist bis jetzt nicht nachgewiesen worden, dass die hydrolytische Zersetzung eines Eiweissstoffs

1) Dass in den Keimpflanzen nicht Asparaginsäure und Glutaminsäure auftreten, gibt zu einer solchen Annahme keinen genügenden Grund, denn es ist möglich, dass jene beiden Amidosäuren auch in den Keimpflanzen als solche zum Vorschein kommen, später aber in Asparagin und Glutamin übergehen. Man vgl. übrigens das auf Seite 422 Gesagte.

2) Diese Schlussfolgerung gilt so lange, als man die Zersetzung der Eiweissstoffe durch Säuren und durch Trypsin als eine hydrolytische Spaltung ansieht. Dass in manchen Keimpflanzen, so z. B. auch in den Keimpflanzen von *Lupinus*, proteolytische Enzyme nicht nachgewiesen werden konnten (Neumeister, *Zeitschr. f. Biologie*, 1894, S. 447), kann nicht daran hindern, die obige Schlussfolgerung abzuleiten; denn man hat anzunehmen, dass das lebendige Protoplasma auch durch andere Mittel hydrolytische Spaltungen hervorzubringen vermag (vgl. auch *Landwirthsch. Jahrbücher*, Bd. 27, S. 509, Anmerk. 1 und S. 513, Anmerk. 5).

3) Vollständig fehlen die betreffenden Produkte freilich vielleicht in keiner Keimpflanze (worauf ich in meinen Abhandlungen wiederholt aufmerksam gemacht habe), aber sie treten doch zweifellos zuweilen nur in minimalen Quantitäten auf. An dieser Schlussfolgerung kann auch der Umstand nichts ändern, dass die zur Abscheidung der bezüglichen Substanzen verwendbaren Methoden nicht so vollkommen sind, wie man wünschen möchte.

ohne die Bildung aromatischer Amidosäuren verlaufen oder solche Amidosäuren nur in Spuren liefern kann.

In anderen Keimpflanzen konnten wir kein Arginin nachweisen, so z. B. in denjenigen der weissen und der blauen Lupine, während dagegen die Keimpflanzen der gelben Lupine reichlich Arginin enthalten. Kann man nun annehmen, dass in solchem Falle die Protamingruppen der Eiweisssubstanzen sich zersetzt haben, ohne dass dabei Arginin entstanden ist? Das wäre eine willkürliche Annahme: denn es ist zur Zeit nicht bekannt, dass die hydrolytische Spaltung der Protamine ohne die Bildung von Arginin verlaufen kann, und es fehlt bis jetzt jede experimentelle Stütze für die Annahme, dass bei jener Spaltung statt des Arginins Asparagin oder Leucin oder eine andere Monoamidosäure sich zu bilden vermag.¹⁾

Wenn unter den in einer Keimpflanze sich vorfindenden Eiweisszersetzungsprodukten aromatische Amidosäuren und Hexonbasen fehlen oder nur in Spuren sich finden, so muss man, falls man nicht den Boden verlassen will, der durch die Forschungen über das chemische Verhalten der Eiweissstoffe geschaffen ist, die Erklärung dafür in der Annahme suchen, dass die genannten Produkte zwar beim Eiweisszerfall entstanden sind, aber später im Stoffwechsel der Keimpflanzen vollständig oder bis auf einen nicht mehr sicher nachweisbaren Rest um-

1) Selbstverständlich bestreite ich nicht, dass aus den Protamingruppen durch eine Reihe von Umsetzungen Monoamidosäuren hervorgehen können. Das Arginin liefert ja nach den Versuchen von E. Winterstein und mir bei der Spaltung neben Harnstoff Diamidovaleriansäure; durch Wegnahme einer NH_2 -Gruppe könnte letztere in Amidovaleriansäure übergehen; in der gleichen Weise kann vielleicht das Lysin, welches wahrscheinlich Diamidocaprinsäure ist, sich in Leucin umwandeln. Ich erwähne dies hier, weil ein in meiner oben citirten Abhandlung (diese Zeitschrift, Bd. XXIV) auf S. 57 sich findender Satz so gedeutet werden könnte, als ob ich einer solchen Annahme entgegen wäre. Durch diesen Satz, in welchem gesagt ist, es fehle jede Stütze für die Annahme, dass die Atomgruppen, welche Arginin liefern, sich unter irgend welchen Umständen in Asparagin und Amidosäuren umzuwandeln vermögen, wollte ich nur das ausdrücken, was oben in etwas anderer Weise gesagt ist.

gewandelt wurden. Dass gewisse Eiweisszeretzungsprodukte in den Keimpflanzen einer Umwandlung unterliegen, schliesse ich aber nicht bloss aus den im Vorigen gemachten Betrachtungen, ich habe dies auch experimentell nachgewiesen. Ich vermochte zu zeigen, dass in den Cotyledonen 6—8tägiger Keimpflanzen der gelben und der blauen Lupine Tyrosin enthalten ist, während wir diese Amidosäure aus älteren Keimpflanzen der gleichen Lupinusarten nicht mehr isoliren konnten. Auch das Endosperm junger Ricinus-Keimpflanzen lieferte Tyrosin, während letzteres aus älteren Keimpflanzen der gleichen Species nicht mehr dargestellt werden konnte.¹⁾ Aus etiolirten Keimpflanzen der gelben Lupine liess sich Leucin darstellen, wenn die Pflänzchen nur circa 8 Tage alt waren, während aus 2—3wöchentlichen Keimpflanzen solcher Art die genannte Amidosäure nicht mehr zu isoliren war.²⁾ Ferner habe ich nachgewiesen, dass die Anhäufung von Asparagin in den Keimpflanzen von Lupinus durch die Bildung dieses Amids aus anderen Produkten des Eiweissumsatzes verursacht wird. Dass die Anhäufung des Glutamins in der gleichen Weise erfolgt, darf aus den an Ricinus-Keimpflanzen gemachten Beobachtungen geschlossen werden.³⁾ Wie man im Hinblick auf diese Ergebnisse unserer Untersuchungen kein Recht hat, aus dem starken Ueberwiegen des Asparagins bezw. des Glutamins über andere krystallisirende Stickstoffverbindungen im Saft der genannten Keimpflanzen auf einen in eigenthümlicher Weise erfolgten Abbau der Eiweissmoleküle zu schliessen, so würde es auch

1) Diese Zeitschrift, Bd. XXIV, S. 62. Ich habe später noch mehrmals ältere Keimpflanzen von Ricinus untersucht, aber aus denselben niemals Tyrosin isoliren können.

2) Allerdings habe ich einmal aus den Cotyledonen älterer Keimpflanzen der gelben Lupine eine Substanz isolirt, welche Leucin zu sein schien (vgl. J. f. prakt. Chemie, N. F. Bd. 27, S. 357); doch war ihre Quantität zu gering, um sie mit Sicherheit identificiren zu können. Aus den meisten von uns untersuchten Culturen solcher Keimpflanzen vermochten wir von Amidosäuren nur Phenylalanin und Amidovaleriansäure zu isoliren (dass aber vermuthlich Leucin niemals völlig fehlte, ist von mir wiederholt ausgesprochen worden).

3) Diese Zeitschrift, Bd. XXIV, S. 68—70.

unberechtigt sein, wenn man durch eine solche Annahme das Fehlen von Tyrosin in den älteren Keimpflanzen von Ricinus und Lupinus erklären wollte: denn die jüngeren Keimpflanzen solcher Art enthalten Tyrosin, und zwar tritt dasselbe in den Pflanzentheilen auf, in denen die zerfallenden Reserveprotein-
stoffe sich befinden, nämlich im Endosperm, bezw. in den Cotyledonen.¹⁾

Die von mir gemachte Annahme, dass von den jener Umwandlung in Asparagin und Glutamin unterliegenden Eiweiss-zersetzungsprodukten in den Keimpflanzen bald das eine, bald das andere rascher verarbeitet wird, kann gewiss nicht für eine unwahrscheinliche erklärt werden. Wenn ein Gemenge von drei gleich reactionsfähigen Stoffen — ich will sie mit A, B und C bezeichnen — der Einwirkung eines vierten Stoffes (D) unterliegt, so werden ohne Zweifel sehr geringe Ab-
änderungen in den Versuchsbedingungen, z. B. in der Temperatur, es bedingen können, dass innerhalb einer bestimmten Zeit mehr von A oder von B oder von C sich mit D verbindet; auch die Beimengung neutraler, d. h. an der Reaction sich nicht be-
theiligender Stoffe kann unter Umständen von Einfluss auf das Resultat sein.

Wenn ich die beim Umsatz der Eiweissstoffe in Keim-
pflanzen hervortretenden Erscheinungen in anderer Weise erkläre, als Pfeffer, so will ich doch nicht behaupten, dass nicht vielleicht in einem ungleichen Abbau der Eiweissmoleküle eine der Ursachen für die ungleichmässige Zusammensetzung des in den Keimpflanzen sich findenden Gemenges von Amido-
körpern liegen könne. Einige beim Studium der Eiweisszer-
setzung ausserhalb des Organismus gemachte Erfahrungen lassen Raum für die Annahme, dass bei der Spaltung der Eiweiss-
stoffe die gleichen Atomgruppen bald Leucin, bald ein Gemenge von Leucin und Amidovaleriansäure, oder dass sie überhaupt wechselnde Quantitäten homologer Amidosäuren liefern.²⁾ Etwas Bestimmtes lässt sich darüber aber zur Zeit nicht sagen.

¹⁾ Auch Belzung fand Tyrosin in Lupinus-Keimpflanzen, deren Alter kein hohes gewesen zu sein scheint.

²⁾ Nach Schützenberger's Angaben entstehen bei der Spaltung von Eiweiss durch Barytwasser neben Leucin auch Homologe desselben.

Selbstverständlich halte auch ich es für möglich, dass der Umsatz der Eiweissstoffe in der Pflanze andere Produkte liefern kann, als die Eiweisszersetzung durch Säuren oder durch Trypsin. Eine Verschiedenheit in den Produkten kann z. B. dadurch zu Stande kommen, dass in der Pflanze die Spaltungsprodukte unmittelbar nach ihrer Bildung synthetisch verarbeitet werden (sodass gewissermassen dem Zersetzungsprocess Synthesen sich beimengen). Gesetzt aber, dass solche Verschiedenheit constatirt wird, so folgt daraus noch nicht, dass die primären Zersetzungsprodukte, deren Beschaffenheit doch von der chemischen Constitution des Eiweissmoleküls abhängen muss, in beiden Fällen nicht die gleichen sind.

Unter den Erscheinungen, die beim Studium des Eiweissumsatzes in Keimpflanzen dem Beobachter entgegentreten, ist eine besonders auffallend, nämlich das sehr starke Ueberwiegen des Asparagins über alle anderen krystallisirbaren Stickstoffverbindungen im Saft mancher Keimpflanzen: sie ist es wohl, welche hauptsächlich in den Kreisen der Botaniker die Meinung erzeugt hat, dass die Pflanze die Eiweissstoffe in eigenthümlicher, von der gewöhnlichen ganz abweichenden Weise zersetze.¹⁾ Nach den von mir und meinen Mitarbeitern über die Bildungsweise des Asparagins gemachten Beobachtungen kann aber jene Erscheinung nicht mehr als eine Stütze für diese Annahme betrachtet werden.

Da die im Vorigen gemachten Mittheilungen in gewisser Hinsicht einen Nachtrag zu meiner Abhandlung über den Umsatz der Eiweissstoffe in der lebenden Pflanze darstellen, so will ich hier auch noch einer inzwischen gemachten Erfahrung

während man bei der Spaltung durch Säuren, so viel bekannt ist, nur Leucin erhalten hat. Bei der Spaltung von Conglutin durch Salzsäure erhielt ich Glutaminsäure und Asparaginsäure, während ich aus den bei der Zersetzung des Conglutins durch Barytwasser entstandenen Produkten nur Glutaminsäure zu isoliren vermochte.

¹⁾ Ich erinnere hier daran, dass man eine Spaltung des Eiweisses in Asparagin und ein Kohlenhydrat annehmen wollte.

gedenken, welche für die in jener Abhandlung von mir ausgesprochenen Anschauungen nicht unwichtig ist. Diese Erfahrung betrifft das Glutamin. Schon auf Grund der von mir gemachten Beobachtungen vermuthete ich, dass dieses Homologe des Asparagins in den Pflanzen die gleiche Rolle spiele, wie letzteres; ich stützte mich dabei u. a. darauf, dass es in den Keimpflanzen in ähnlicher Weise sich anhäuft wie das Asparagin, und dass es die gleichen Theile der Pflänzchen sind, welche in einem Falle reich an Glutamin, in einem andern reich an Asparagin sind. Doch fehlte bisher der direkte Beweis dafür, dass bei der Regeneration von Eiweissstoffen das Glutamin statt des Asparagins verwendet werden kann. Dieser Beweis ist nun vor Kurzem von B. Hansteen¹⁾ beigebracht worden.

In den Versuchen Hansteen's vermochten phanerogame Pflanzen drei organische Stickstoffverbindungen, nämlich Harnstoff, Asparagin und Glutamin, zur Eiweissbildung zu verwenden, wenn ihr dieselben neben Traubenzucker dargebracht werden, während Leucin und einige andere Amidosäuren sowie Kreatin sich unter den gleichen Versuchsbedingungen für diesen Zweck nicht als gleich geeignet erwiesen. Es verdient beachtet zu werden, dass jene drei als brauchbar für die Eiweiss-synthese erkannten Stickstoffverbindungen an CO gebundene NH₂-Gruppen enthalten. Dies ist ein Umstand, dessen Kenntniss für die Erforschung der zur Eiweiss-synthese in der Pflanze führenden chemischen Vorgänge vielleicht von Wichtigkeit sein kann.²⁾

Die Umwandlung anderer Produkte des Eiweissumsatzes in Asparagin und Glutamin ist als ein für die Pflanzen nützlicher Process anzusehen, weil in denselben Stickstoffverbindungen entstehen, die für die Eiweiss-synthese leicht verwendbar sind.

1) B. Hansteen, on Aeggehoidesynthese i den grønne phanerogame Plante, Christiania, 1898.

2) Allerdings vermochte *Lemna minor* auch Glycocoll, welches keine an CO gebundene NH₂-Gruppe enthält, für die Eiweiss-synthese zu verwenden, wenn dasselbe neben Rohrzucker gegeben wurde.

Da es aber nicht unwahrscheinlich ist, dass in diesem Process als Zwischenprodukt Ammoniak auftritt¹⁾, so kann man fragen, warum die Pflanze es nicht bei der Bildung dieser, für die Eiweissynthese gleichfalls verwendbaren Stickstoffverbindung bewenden lässt. Auch auf diese Frage lässt sich eine Antwort geben. Nach den Versuchen O. Loew's und seiner Schüler wirken Ammoniaksalze in gewisser Concentration schädlich auf die Pflanzen: es ist also zweckmässig, dass die Pflanze nicht Ammoniaksalze, sondern Asparagin und Glutamin aufspeichert.

¹⁾ Geringe Ammoniakmengen konnten von uns in Keimpflanzen nachgewiesen werden.