

Untersuchungen über die Verbreitung  
des Asparagins, des Glutamins, des Arginins,  
des Allantoins und der Hemicellulosen  
in den Pflanzen.

Von der  
Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich  
zur Erlangung der  
Würde eines Doktors der Naturwissenschaften  
genehmigte  
**Promotionsarbeit**

vorgelegt von

**Anton Stieger**

Diplom. Fachlehrer in Naturwissenschaften, aus Oberriet, Kt. St. Gallen

Referent: Herr Prof. Dr. R. Willstätter.

Korreferent: Herr Prof. Dr. H. C. Schellenberg.

Druck von M. DuMont Schauberg, Straßburg.

Meinem lieben Vater  
und  
dem Andenken meiner Mutter

in herzlicher Dankbarkeit gewidmet.

Leer - Vide - Empty

Die vorliegende Arbeit führte ich von Herbst 1910 bis Frühling 1912 im agrikultur-chemischen Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich aus.

**Herrn Prof. Dr. E. Schulze,**

unter dessen Anleitung diese Untersuchung ausgeführt wurde, werde ich ein dankbares Andenken bewahren. Herrn Professor Dr. H. C. Schellenberg und Herrn Professor Dr. E. Winterstein spreche ich für die mir gewährte Unterstützung den wärmsten Dank aus.

# Inhaltsübersicht.

Einleitung . . . . .	Seite 7
----------------------	------------

## I. Teil.

Untersuchungen über die Verbreitung des Asparagins, des Glutamins, des Arginins und des Allantoins in den Pflanzen . . . . .	9
a) Allgemeines . . . . .	9
b) Die Beschaffung des Untersuchungsmaterials . . . . .	10
c) Untersuchungsmethoden . . . . .	11
d) Resultate . . . . .	13
e) Zusammenstellung der über das Auftreten von Asparagin und Glutamin gemachten Beobachtungen . . . . .	24
f) Besprechung der Resultate . . . . .	28
g) Über das Vorkommen von Allantoin in Pflanzen . . . . .	32

## II. Teil.

Untersuchungen über das Vorkommen von Hemicellulosen in Wurzelstöcken und Wurzelknollen . . . . .	34
a) Allgemeines . . . . .	34
b) Untersuchungsmethoden . . . . .	36
c) Resultate . . . . .	36
d) Besprechung der Resultate . . . . .	43
e) Zusammenstellung der Pflanzen und Pflanzenteile, in denen Hemicellulosen nachgewiesen wurden . . . . .	44

## Einleitung.

Die vorliegende Arbeit zerfällt in zwei Teile. Der erste Teil ist eine Untersuchung über die Verbreitung des Asparagins, des Glutamins, des Arginins und des Allantoins in den verschiedensten Pflanzen und Pflanzenteilen. Im zweiten Teil finden sich Angaben über das Vorkommen von Hemicellulosen in Wurzelstöcken und Wurzelknollen. Ich führte diese beiden Arbeiten gleichzeitig nebeneinander aus. Anfänglich hatte ich mir zwar nur die Aufgabe gestellt, eine Anzahl unterirdischer Pflanzenteile auf ihren Gehalt an Hemicellulosen zu untersuchen. Da aber für den Nachweis der Hemicellulosen das Rohmaterial immer erst durch Extraktion mit heißem Wasser gereinigt werden mußte, und dieser Extrakt bekanntlich eine Reihe von Eiweißabbauprodukten enthält, so versuchte ich je-weilen auch letztere Stoffe zu isolieren. Ich habe dann die Untersuchung auf diese Körper: Asparagin, Glutamin, Arginin und Allantoin auch auf eine Anzahl von Pflanzen ausgedehnt, die ich nicht auf Hemicellulosen geprüft habe.

Leer - Vide - Empty



## Erster Teil.

### Untersuchungen über die Verbreitung des Asparagins, des Glutamins, des Arginins und des Allantoins in den Pflanzen.

#### a) Allgemeines.

Bekanntlich unterscheiden sich die den verschiedenen Familien angehörenden Pflanzen nicht nur in ihrem anatomischen Bau und ihrer morphologischen Entwicklung, sondern häufig auch in ihrer chemischen Zusammensetzung. Dies betrifft vorzugsweise ihren Gehalt an gewissen Nebenprodukten des Stoffwechsels wie Alkaloiden, Glukosiden, ätherischen Ölen, Terpenen, Betainen usw.; aber nicht selten tritt diese Verschiedenheit auch bei wesentlichen Bestandteilen, wie Proteinen, Kohlenhydraten, Fetten, auf.

Die im agrikulturchemischen Laboratorium der eidgenössischen technischen Hochschule von E. Schulze und seinen Mitarbeitern ausgeführten Untersuchungen haben ferner gezeigt, daß bei vielen Familien die Keimpflanzen in der Regel Asparagin, bei andern Familien dagegen Glutamin enthalten. Diese Verschiedenheit zeigt sich auch dann, wenn die genannten Amide aus Wurzelknollen und Rhizomen isoliert wurden. Doch waren die bisher festgestellten Resultate dieser Art nicht zahlreich genug, um daraus Gesetzmäßigkeiten ableiten zu können. Es schien daher wünschenswert, in dieser Richtung weitere Untersuchungen anzustellen. Die Aufgabe, hier Gesetzmäßigkeiten aufzufinden, gewinnt dadurch an Sicherheit und deswegen auch an Interesse, weil Asparagin und Glutamin nicht allein in Keimlingen und unterirdischen Pflanzenteilen enthalten sind, sondern auch in den oberirdischen grünen

Pflanzenteilen auftreten, wenn man sie zwei oder drei Tage lang im Dunkeln stehen läßt. Oft ist diese Behandlung gar nicht nötig. Ferner finden sich jene Amide in den jungen Trieben, die aus Rhizomen, Knollen und Wurzeln im Frühjahr im Dunkeln sich entwickeln. Gesetzt der Fall, daß eine Pflanze in diesen vier verschiedenen Entwicklungsstadien stets Asparagin und kein Glutamin enthält, so zeugt dies für die Konstanz der Asparaginbildung und wäre der Fall umgekehrt, so würde dies für Konstanz der Glutaminbildung sprechen. Sollten aber Unregelmäßigkeiten aufgefunden werden, sodaß in einem oder mehreren Fällen anstatt Asparagin Glutamin oder umgekehrt aufgefunden würde, so wäre es unter Umständen möglich, diese Ausnahmen auf veränderte Vegetationsbedingungen zurückzuführen.

Dieser Aufgabe reihte sich noch eine andere an. Es zeigte sich, daß die unterirdischen Pflanzenteile häufig mehr Arginin als Asparagin oder Glutamin enthalten; man mußte also zu der Vorstellung gelangen, daß die genannte Base hier als stickstoffhaltiger Reservestoff auftrete. Auch diese Beobachtung sollte weiter verfolgt werden.

Noch einem anderen Körper widmete ich eine besondere Aufmerksamkeit; ich fand nämlich in einer Anzahl Objekten Allantoin. Das Auftreten dieser Stickstoffverbindung in den Pflanzen ist bekanntlich bis jetzt selten beobachtet worden und es fehlen zurzeit alle Kenntnisse über den Ursprung dieser Verbindung in den Pflanzen und über den Zweck ihrer Bildung. Um über diesen Punkt Aufschluß zu gewinnen, bedarf es ohne Zweifel neuer Beobachtungen über das Auftreten des Allantoins in den Pflanzen. Es war also wünschenswert, solche Resultate in möglichst großer Zahl zu sammeln.

#### b) Die Beschaffung des Untersuchungsmaterials.

Das untersuchte Pflanzenmaterial — unter- und oberirdische Pflanzenteile, Keimlinge, junge Triebe — verschaffte ich mir zum größten Teile selbst. Einiges verdanke ich der Freundlichkeit verschiedener Gärtner. Alle unterirdischen Pflanzenteile wurden im Herbst gesammelt.

Die Keimlinge zog ich auf folgende Weise: Blechkasten wurden mit feuchtem Sägemehl gefüllt, die Samen darin ausgesät und in einem dunkeln Zimmer bei ca. 20° C. während zwei bis drei Wochen im Wachstum unterhalten, wobei die Kulturen jeden zweiten Tag mit Wasser von ca. 20° C. leicht begossen wurden. Ebenso brachte ich auch die gegen das Frühjahr gesammelten und mit etwas Erde in das Sägemehl eingebetteten Wurzelstöcke zum Austreiben. Etwa verwelkte Pflanzenteile wurden immer sorgfältig entfernt.

Die oberirdischen Pflanzenteile schnitt ich über den Wurzeln ab und bewahrte sie, ins Wasser gestellt, während etwa dreier Tage im Dunkeln auf; nach Beobachtungen in unserem Laboratorium erfolgt dabei eine reichere Ansammlung der gesuchten Stoffe.

### c) Untersuchungsmethoden.<sup>1)</sup>

Die untersuchten Objekte: Wurzeln, Wurzelknollen, Rhizome, junge Triebe, oberirdische Pflanzenteile und Keimpflanzen wurden in frischem Zustande zerkleinert und sodann mit heißem Wasser übergossen. Der Extrakt wurde mit Hilfe einer Presse vom Rückstande getrennt und der letztere nochmals gleich behandelt. Die vereinigten Extrakte versetzte ich im geringen Überschuß mit Bleiessig, beseitigte die dadurch hervorgebrachte starke Fällung und fügte dem Filtrate eine in geeigneter Weise<sup>2)</sup> hergestellte Mercurinitratlösung<sup>3)</sup> zu. Der erhaltene Niederschlag wurde abfiltriert, ausgewaschen, zwischen Filtrierpapier abgepreßt, dann in Wasser aufgeschlämmt und mittels Schwefelwasserstoff zersetzt. Die vom Schwefelquecksilber durch Filtration getrennte Lösung wurde zur dünnen Sirupkonsistenz ein-

<sup>1)</sup> Nach Abderhaldens Biochemische Arbeitsmethoden, Bd. II, S. 510.

<sup>2)</sup> Mercurinitrat wurde mit dem 10fachen Volumen Wasser übergossen und dann bis zur völligen Lösung konzentrierte Salpetersäure hinzugegeben; hierauf wurde mit starker Natronlauge versetzt, bis der entstandene Niederschlag sich eben nicht mehr löste.

<sup>3)</sup> Das Arginin wird auf Zusatz von Mercurinitrat nicht gefällt; eine partielle Ausfällung erfolgt nur bei Anwesenheit anderer Stickstoffverbindungen.

gedampft. Beim Stehenlassen lieferte dieser Sirup in den meisten Fällen Krystallisationen.

Bekanntlich kann man auf diesem Wege Asparagin und Glutamin aus den wässerigen Pflanzenextrakten zur Abscheidung bringen. Überdies weiß man, daß neben jenen Amiden noch einige, teils sehr häufig, teils seltener in den Pflanzen vorkommende Stickstoffverbindungen in den Mercuriniederschlag gehen. Als solche sind zu nennen: Alloxurbasen (Nucleinbasen), Arginin, Vernin (Guanosin), Tyrosin und Allantoin.

Das Verhalten dieser Stoffe läßt sich kurz in folgender Weise charakterisieren: Vernin und Tyrosin scheiden sich, wenn sie in nicht zu kleiner Menge vorhanden sind, aus den bei der Verarbeitung des Mercurinitratniederschlages erhaltenen Lösungen meistens vor dem Asparagin und Glutamin ab; sie können aber auch zugleich mit diesen beiden auskrystallisieren. Die Trennung ist dann, weil Vernin und Tyrosin in kaltem Wasser sehr schwer löslich sind, ziemlich leicht zu bewerkstelligen.

Das Arginin, das in jenen Lösungen als Nitrat sich vorfindet, bleibt, falls es nur in kleiner Menge vorhanden ist, beim Auskrystallisieren des Asparagins oder des Glutamins in der Mutterlauge zurück. Aus dieser kann es dann mit Phosphorwolframsäure ausgefällt und aus der Fällung nach bekanntem Verfahren<sup>1)</sup> isoliert werden. Es wird nachher gewöhnlich in das Nitrat und später in das schwer lösliche bei 112—114° schmelzende Kupferargininnitrat übergeführt.

Zur Unterscheidung von Asparagin und Glutamin bediente ich mich vor allem ihrer sehr charakteristischen Krystallform und ihrer verschiedenen Löslichkeit in Wasser.<sup>2)</sup> Glutamin prüfte ich in jedem Falle auch durch seine Unlöslichkeit in wässriger, kalter, gesättigter Glutaminlösung, ferner, wenn möglich, durch Analyse des Kupfersalzes. Asparagin charakterisierte ich noch im speziellen durch Ausführung von Wasserbestimmungen.

<sup>1)</sup> E. Schulze und E. Winterstein, Abderhaldens «Biochemische Arbeitsmethoden», Bd. 2, S. 518.

<sup>2)</sup> E. Schulze und E. Winterstein, Abderhaldens «Biochemische Arbeitsmethoden», Bd. 2, S. 510.

Zur Reindarstellung und Identifizierung von Allantoin beschritt ich den folgenden Weg: Das Allantoin krystallisierte immer zuerst aus dem bei der Verarbeitung des Mercurinitratniederschlages erhaltenen Sirup aus. Um die Krystalle vom Sirup trennen zu können, verdünnte ich den letzteren mit dem zweifachen Volumen Wasser, erhitze auf dem Wasserbade, bis alles gelöst war, und ließ dann die Flüssigkeit an der Luft stehen. Nach kurzer Zeit schieden sich wieder Krystalle aus, die dann von der Mutterlauge getrennt und durch Umkrystallisieren aus 10 Teilen Wasser gereinigt wurden. Die Allantoinkrystalle zeigen eine ganz charakteristische Form — lange Prismen mit dachartig abgeschnittenen Enden —, die es ermöglicht, dieselben von allen andern in den Mercurinitratniederschlag gehenden Stoffen zu unterscheiden. Allantoin schmilzt bei 232 bis 234° unter vorheriger Bräunung bei etwa 220°; es reagiert auf Lackmus neutral; mit Silbernitrat gibt es einen flockigen Niederschlag von Allantoin Silber. Kocht man Allantoin während 1—2 Minuten mit 12%iger Natronlauge, so zerfällt es in Ammoniak, Kohlensäure, Essigsäure und Oxalsäure. Der Nachweis der letzteren kann zur Identifikation von Allantoin dienen; zu diesem Zwecke wird die Flüssigkeit mit Essigsäure neutralisiert und hierauf mit Calciumchlorid versetzt, worauf Calciumoxalat ausfällt.

#### d) Resultate.

Um häufige Wiederholungen zu vermeiden, möchte ich über die Identifizierung der aufgefundenen Stoffe einige allgemeine Bemerkungen voraussenden. Mit allen Präparaten wurden die im vorigen Abschnitt angegebenen Reaktionen ausgeführt. Wo es die Ausbeute erlaubte, wurden die isolierten Stoffe durch quantitative Bestimmungen gekennzeichnet. Die bezüglichen Resultate sind im folgenden mitgeteilt, mit Ausnahme der Wasserbestimmungen von Asparaginpräparaten, welche Daten am Ende dieses Abschnittes (Seite 24) tabellarisch zusammengestellt sind.

Für die nachfolgende systematisch-botanische Anordnung der untersuchten Pflanzen war Schinz und Kellers Exkursionsflora der Schweiz (3. Auflage 1908) maßgebend.

1. *Phragmites communis* (Schilfrohr). Untersuchungsobjekt: 1500 g Rhizome. Der bei der Verarbeitung des Mercurinitratniederschlages erhaltene Sirup lieferte sehr bald eine Krystallisation von Asparagin, ca. 1,5 g. — Die zurückbleibende Mutterlauge war äußerst gering; sie wurde daher nicht mehr weiter untersucht.

2. *Scirpus maritimus* (Binse). Untersuchungsobjekt: 700 g Knollen und Wurzeln. Aus den erhaltenen Sirupen krystallisierte nach kurzer Zeit reichlich Asparagin aus, ca. 1,2 g. — Die ziemlich kleine Menge Mutterlauge wurde mit Phosphorwolframsäure versetzt; es entstand eine geringe Fällung, deren Verarbeitung auf Arginin ganz wenig von einem Körper lieferte, der nach der Art der Darstellung wahrscheinlich Argininnitrat war.

3. *Carex gracilis*. (Segge.) Untersuchungsobjekt: 800 g Ende Mai gesammelter oberirdischer Pflanzenteile. Aus dem Mercurinitrat konnten ca. 0,3 g Asparagin isoliert werden. — Die kleine Menge Mutterlauge wurde nicht mehr weiter untersucht.

4. *Colchicum autumnale* (Herbstzeitlose). Untersuchungsobjekt: 1300 g Knollen. Aus dem sehr klaren Sirup krystallisierten ca. 0,3 g Asparagin. — Die zurückbleibende geringe Menge Mutterlauge erlaubte keine weitere Untersuchung mehr. Es waren also keine anderen Amide in nachweisbarer Menge vorhanden.

5. *Hemerocallis fulva* (Taglilie). Untersuchungsobjekt: Ein Rhizom von 1 kg. Aus dem Mercurinitratniederschlag wurde ein dunkler, nicht krystallisierender Sirup gewonnen. Ich verdünnte dann denselben mit Wasser und versetzte ihn mit Phosphorwolframsäure. Der erhaltene Niederschlag wurde auf Arginin verarbeitet; es wurde aber keines gefunden. Die vom Phosphorwolframsäureniederschlag getrennte Lösung lieferte bei der Versetzung mit Mercurinitrat eine Fällung, aus der einige Asparaginkrystalle isoliert werden konnten. Die Krystalle zeigten die für Asparagin charakteristische Gestalt und verwitterten beim Erhitzen auf 100° im Trockenschrank.

6. *Asparagus officinalis* (Spargel). Untersuchungsobjekt: 2½ kg Wurzelstöcke. Der sehr bedeutende Mercurinitratniederschlag ergab bei der Verarbeitung einen Sirup, der

zur Hälfte krystallisierte; die erhaltenen Krystalle waren Asparagin, ca. 1 g. Die andere Hälfte des Sirups wurde mit Wasser verdünnt und mit Phosphorwolframsäure versetzt. Der erhaltene Niederschlag war bedeutend, trotzdem konnte aus demselben nur eine geringe Menge Arginin isoliert werden; dies könnte zur Vermutung führen, daß der Phosphorwolframsäureniederschlag größere Mengen von Alloxurbasen enthalte. Das Arginin wurde in das Kupfersalz übergeführt, das bei 112 bis 113° schmolz.

Ich untersuchte in diesem Falle auch das vom Mercurinitratniederschlag herstammende Filtrat; die Verarbeitung desselben nach den von E. Schulze<sup>1)</sup> gegebenen Vorschriften ergab die Anwesenheit eines Körpers, der sehr wahrscheinlich Cholin war. Dasselbe wurde als salzsaures Salz isoliert; es ist leicht löslich in Wasser, gibt Fällungen mit Molybdänsäure, mit Goldchlorid, mit Kaliumperjodid, mit Kaliumquecksilberjodid und mit Kaliumwismutjodid.

7a. *Iris pseudacorus* (Schwertlilie). Untersuchungsobjekt: 2 kg Rhizom, im Garten gewachsen. Aus dem Sirup krystallisierte eine beträchtliche Menge Glutamin aus. Eine Analyse des Glutaminkupfersalzes lieferte folgendes Resultat:

0,0520 g Substanz gaben 0,0118 g CuO,  
das entspricht 18,15% Cu (Theorie 17,98% Cu).

Die vom Glutamin getrennte Mutterlauge wurde mit Phosphorwolframsäure versetzt; der entstandene Niederschlag enthielt eine kleine Menge Arginin, dessen Kupfernitratsalz schmolz bei 111—112°. Das vom Phosphorwolframsäureniederschlag getrennte Filtrat wurde mit Bleiessig gereinigt, mit Mercurinitrat versetzt und der entstandene Niederschlag, wie angegeben, verarbeitet; dabei wurde nochmals eine kleine Menge Arginin erhalten. — Eine Untersuchung des vom Mercurinitratniederschlag herstammenden Filtrats ergab mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit die Anwesenheit von Cholin. Es wurde als schwer lösliches Quecksilberdoppelsalz gefällt; das aus diesem hergestellte salzsaure Cholin zeigte alle charakteristischen Reaktionen.

<sup>1)</sup> E. Schulze, Abderhaldens «Biochemische Arbeitsmethoden», Bd. 2, S. 522.

7b. *Iris pseudacorus* (Schwertlilie). Untersuchungsobjekt: junge Triebe ca. 150 g. Aus dem Mercurinitratniederschlag konnte eine kleine Menge einer Verbindung (ca. 0,01 g) isoliert werden, die mit großer Wahrscheinlichkeit als Glutamin gekennzeichnet wurde.

8a. *Rumex acetosa* (Ampfer). Untersuchungsobjekt: 15 kg Wurzelstöcke. Es konnte aus dem Mercurinitratniederschlag keine Stickstoffverbindung isoliert werden. Dasselbe Resultat gab auch die Untersuchung einer zweiten Menge Wurzeln (ca. 1 kg).

8b. *Rumex acetosa*. Untersuchungsobjekt: 2 kg Ende Juni gesammelter, oberirdischer Pflanzenteile. Aus dem bei der Verarbeitung des Mercurinitratniederschlages erhaltenen Sirup krystallisierte Glutamin, ca. 0,1 g. Eine Analyse des Glutamin-Kupfersalzes gab folgendes Resultat:

0,1356 g Substanz gaben 0,0303 g CuO,  
das entspricht 17,85% Cu (Theorie 17,98% Cu).

Eine andere Stickstoffverbindung konnte aus der geringen Menge Mutterlauge nicht mehr isoliert werden.

8c. *Rumex acetosa*. Untersuchungsobjekt: 200 g junge Triebe. Es wurde verhältnismäßig viel Glutamin isoliert; ca. 0,5 g. Eine Analyse des Glutamin-Kupfersalzes lieferte folgendes Ergebnis:

0,1136 g Substanz ergaben 0,0258 g CuO,  
das entspricht 18,17% Cu (Theorie 18,17% Cu).

Die geringe Menge Mutterlauge wurde nicht weiter untersucht.

9a. *Rheum officinale* (Rhabarber). Untersuchungsobjekt: 3 kg Wurzelstöcke. Die aus dem Mercurinitratniederschlag gewonnenen Sirupe lieferten keine Krystallisation. Daraufhin verdünnte ich die Sirupe mit Wasser, fällte mit Phosphorwolframsäure, filtrierte und versetzte das Filtrat mit Bleiessig, trennte vom entstandenen Niederschlag und gab zur Lösung Mercurinitrat. Die erhaltene Fällung wurde weiter verarbeitet, dabei konnte nun eine kleine Menge Glutamin erhalten werden; ca. 0,01 g.



9b. *Rheum officinale*. Untersuchungsobjekt: 2 kg Ende Juni gesammelter Blätter. In diesem Falle krystallisierte aus dem Sirup sehr bald Glutamin aus, ca. 0,02 g. Die Verbindung wurde durch alle angegebenen Reaktionen gekennzeichnet.

Die unbedeutende Mutterlauge wurde nicht weiter untersucht.

10. *Anabasis aetioïdes* (Wüstenpflanze). Untersuchungsobjekt: 2 kg lufttrockener oberirdischer Pflanzenteile. Die Verarbeitung des Mercurinitratniederschlages lieferte eine Lösung, die schon bei noch starker Verdünnung schöne prismatische Krystalle ausschied. Die Krystallform und die Art der Isolierung deuteten auf das Vorhandensein von Allantoin. Bei näherer Prüfung zeigten die Krystalle alle charakteristischen Eigenschaften von Allantoin: sie waren schwer löslich im Wasser, die wässrige Lösung reagierte auf Lackmus neutral. Ferner schmolzen die Krystalle bei 233—234° unter vorheriger Bräunung bei 222°. Nach den Angaben in Hoppe-Seylers «Chemische Analyse» soll Allantoin bei 233° schmelzen und sich bei 220° braun färben. Die wässrige Lösung von Allantoin gab mit Silbernitrat eine flockige Fällung; nach dem Kochen der Krystalle mit Natronlauge konnte mittels Calciumchlorid die entstandene Oxalsäure nachgewiesen werden.

Die von den Allantoinkrystallen getrennte Mutterlauge wurde mit Phosphorwolframsäure versetzt und der Niederschlag auf Arginin untersucht, aber mit negativem Erfolg. Ebenso konnte kein Glutamin und kein Asparagin beobachtet werden.

11a. *Paeonia officinalis* (Pfingstrose). Untersuchungsobjekt: 1400 g Rhizome. Aus dem bei der Verarbeitung des ziemlich beträchtlichen Mercurinitratniederschlages erhaltenen Sirup krystallisierte eine Stickstoffverbindung, die sich als Argininnitrat erwies, ca. 2,5 g. Das dargestellte Kupfersalz schmolz bei 112°, eine Analyse desselben lieferte folgendes Resultat:

0,3187 g Substanz ergaben 0,0332 g H<sub>2</sub>O und 0,0425 g CuO, das sind 10,42% H<sub>2</sub>O (Theorie 9,02—10,52% H<sub>2</sub>O), und 11,91% Cu bezogen auf die wasserfreie Substanz (Theorie 11,94% Cu).

Die Mutterlauge des Argininnitratcs versetzte ich mit Phosphorwolframsäure. Das vom Niederschlag getrennte Filtrat ergab bei der Verarbeitung eine kleine Menge von Glutamin; dasselbe wurde durch alle angegebenen Reaktionen gekennzeichnet.

11b. *Paeonia officinalis*. Untersuchungsobjekt: 3 kg grüne Blätter, anfangs Juli gesammelt. Aus dem erhaltenen Sirup krystallisierten ca. 0,03 g Glutamin. Aus der Mutterlauge konnte durch Fällen mit Phosphorwolframsäure und Verarbeiten des erhaltenen Niederschlages noch ein wenig Argininnitrat isoliert werden. Das dargestellte Kupferargininnitrat schmolz bei 110—112° und es hatte genau das Aussehen eines aus Arginin dargestellten Kupferargininnitratpräparates.

12. *Anemone nemorosa* (Buschwindröschen). Untersuchungsobjekt: 450 g Wurzelstöcke. Aus dem Sirup krystallisierte eine Verbindung, die ich als Argininnitrat kennzeichnen konnte. Der Schmelzpunkt der ganz charakteristisch ausgebildeten Kupferargininnitratkrystalle lag bei 112—113°.

Eine andere Stickstoffverbindung konnte nicht isoliert werden.

13. *Ranunculus acer* (scharfer Hahnenfuß). Untersuchungsobjekt: 2 kg oberirdischer, Mitte Mai gesammelter, Pflanzenteile. Aus dem Sirup krystallisierte erst eine kleine Menge von charakteristisch ausgebildeten Asparaginkrystallen; ca. 0,02 g. Beim weiteren Eindunsten des Sirups wurde noch eine kleine Menge einer Verbindung erhalten, die nach der Krystallform und nach dem Aussehen des Kupfersalzes Arginin sein könnte.

14. *Cochlearia armoracia* (Meerrettich). Untersuchungsobjekt: 950 g Wurzelstücke. Der aus dem Mercurinitratniederschlag gewonnene Sirup lieferte keine Krystallisation. Daraufhin versetzte ich den mit Wasser wieder verdünnten Sirup mit Phosphorwolframsäure und verarbeitete das Filtrat und den Niederschlag. Das Filtrat wurde erst mit Bleiessig gereinigt und dann mit Mercurinitrat gefällt; der entstandene Niederschlag ergab bei der Verarbeitung einige gut ausgebildete Asparaginkrystalle. Daneben konnte auch noch

etwas Glutamin isoliert werden. Für die Anwesenheit des letztern sprach neben den gewöhnlichen Erkennungsreaktionen auch die Darstellung der schön lasurblauen Lösung des Glutamin-kupfersalzes.

Der Phosphorwolframsäureniederschlag enthielt ca. 0,05 g Arginin-nitrat; das dargestellte Kupfersalz schmolz bei 112—113°. Bei der Gewinnung des Arginins wurde durch die mit Silber-nitrat erhaltene Fällung, die in Ammoniak unlöslich war, noch die Anwesenheit von Alloxurbasenargetan.

15a. *Alchimilla vulgaris* (Frauenmantel). Untersuchungsobjekt: 1 kg Wurzelstöcke. Aus dem Sirup krystallisierte Asparagin; ca. 1 g. — Die Mutterlauge wurde mit Phosphorwolframsäure versetzt; aus dem entstandenen Niederschlag konnte ca. 0,2 g Arginin-nitrat isoliert werden. Das dargestellte Kupferarginin-nitrat schmolz bei 112°.

15b. *Alchimilla vulgaris*. Untersuchungsobjekt: 1,5 kg grüner oberirdischer, anfangs Mai gesammelter, Pflanzenteile. Aus dem Sirup krystallisierte Asparagin. Die unbedeutende Menge Mutterlauge wurde nicht weiter untersucht.

15c. *Alchimilla vulgaris*. Untersuchungsobjekt: 100 g junge Triebe. Aus dem Sirup krystallisierte verhältnismäßig viel Asparagin; ca. 0,3 g. Eine andere Stickstoffverbindung konnte ich nicht beobachten.

16. *Medicago sativa* (Luzerne). Untersuchungsobjekt: 1 kg Wurzelstöcke. Aus dem Sirup krystallisierte reichlich Asparagin; ca. 0,2 g. Eine weitere Untersuchung der Mutterlauge lieferte kein positives Resultat.

17. *Vicia sativa* (Wicke). Untersuchungsobjekt: 800 g Würzelchen von jungen Pflanzen. Die Wurzeln waren reichlich mit Knöllchen bedeckt, daher war eine reiche Ausbeute an Asparagin zu erwarten. Es ließ sich aber aus dem Mercuri-nitratniederschlag, der nicht unbedeutend war, nichts isolieren, weder Asparagin, noch Glutamin, noch Arginin.

18. *Pisum sativum* (Erbsen). Untersuchungsobjekt: 500 g der sehr zahlreich mit Knöllchen besetzten Wurzeln, von jungen Pflanzen stammend. Es konnte auch in diesem Falle keine Stickstoffverbindung isoliert werden.

Das Nichtauffinden der sonst überall anzutreffenden Amide könnte vielleicht dadurch erklärt werden, daß bei der Tätigkeit der Wurzelbakterien diese Stickstoffverbindungen nicht oder nur in sehr kleiner Menge als Stoffwechselprodukte auftreten.

19. *Phaseolus vulgaris* (Bohne). Untersuchungsobjekt: 1200 g Wurzeln, im Herbst gesammelt. Die Verarbeitung des Mercurinitratniederschlags lieferte eine Lösung, aus der Tyrosin auskrystallisierte. Dasselbe gab mit Millonschem Reagens beim Erhitzen eine Rotfärbung und mit Morrueschem Reagens eine Grünfärbung. Auch die Piriasche Probe fiel positiv aus.

Asparagin, Glutamin oder Arginin konnten nicht beobachtet werden.

20. *Geranium pyrenaicum* (Storachschnabel). Untersuchungsobjekt: 800 g Wurzelstöcke. Aus dem Sirup krystallisierte eine reichliche Menge Asparagin; ca. 0,2 g. Die nur geringe Quantität Mutterlauge wurde nicht weiter untersucht.

21. *Heracleum sphondylium* (Bärenklau). Untersuchungsobjekt: 1200 g Wurzelstöcke. Aus dem Sirup krystallisierte nach längerem Stehen Glutamin aus, ca. 0,1 g. Eine Analyse des Glutaminkupfersalzes ergab folgendes Resultat:

0,1689 g Substanz lieferten 0,0381 g CuO,  
das sind 18,04% Cu (Theorie 17,98% Cu).

Die ziemlich bedeutende Menge Mutterlauge wurde mit Phosphorwolframsäure versetzt; der entstandene Niederschlag und das Filtrat wurden getrennt verarbeitet. Letzteres lieferte einige sehr gut ausgebildete Krystalle von Asparagin. Der Phosphorwolframsäureniederschlag enthielt eine kleine Menge Argininnitrat, ca. 0,02 g. Das dargestellte Kupferargininnitrat schmolz bei 112°.

22a. *Daucus carota* (Mohrrübe). Untersuchungsobjekt: 5 kg Wurzeln. Aus dem Mercurinitratniederschlag wurde ca. 1 g Asparagin krystallisiert erhalten. Eine andere Base wurde nicht isoliert.

22b. *Daucus carota*. Untersuchungsobjekt: 2 kg etwa 3 Wochen alter Keimlinge. Aus dem Sirup krystallisierte erst Asparagin. Ich entfernte diese Krystalle von der Mutterlauge

und überließ letztere dem weiteren Eindunsten; es wurde dabei eine Glutaminkrystallisation erhalten. Eine Analyse des Glutamin Kupfersalzes ergab folgendes Resultat:

0,2655 g Substanz gaben 0,0596 g CuO,  
das entspricht 17,96% Cu (Theorie 17,98% Cu).

23. *Lysimachia punctata* (Gelbweiderich). Untersuchungsobjekt: 1200 g Rhizome. Aus dem Mercurinitratniederschlag wurde ein Sirup gewonnen, der eine Krystallisation von ca. 2 g Argininitrat ergab. Das Argininkupfernitrat schmolz bei 112°; dessen Analyse lieferte folgendes Resultat:

0,6827 g Substanz ergaben 0,0715 g H<sub>2</sub>O und 0,0910 g CuO,  
das sind 10,47% H<sub>2</sub>O (Theorie 9,02—10,52%) und 11,91% Cu berechnet  
auf die wasserfreie Substanz (Theorie 11,94% Cu).

Die vom Argininitrat getrennte Mutterlauge wurde mit Phosphorwolframsäure versetzt; es konnte aber aus der entstandenen Fällung kein Arginin isoliert werden.

24 a. *Anchusa officinalis* (Ochsenzunge). Untersuchungsobjekt: 1200 g Wurzelstöcke. Die Verarbeitung des Mercurinitratniederschlages lieferte einen Sirup, aus welchem Allantoin auskrystallisierte, ca. 0,05 g. Dasselbe zeigte alle angegebenen Eigenschaften, besonders schön war die Krystallform zu erkennen; dieselbe war vollkommen gleich der Krystallform eines aus der Sammlung unseres Laboratoriums stammenden Allantoinpräparates. Die Krystalle schmolzen bei 233 bis 234°. Ein Teil der Krystalle wurde in verdünnter Natronlauge gelöst und im Polarisationsapparat untersucht; es konnte keine Drehung der Lichtebene beobachtet werden.

Die von den Krystallen getrennte Mutterlauge ergab beim weiteren Eindunsten nochmals einige Allantoinkrystalle; eine andere Stickstoffverbindung konnte nicht isoliert werden.

24 b. *Anchusa officinalis*. Untersuchungsobjekt: 2 kg Mitte Mai gesammelter oberirdischer Pflanzenteile. Die Verarbeitung des Mercurinitratniederschlages lieferte eine Lösung, aus der eine kleine Menge schön ausgebildeter Allantoinkrystalle isoliert wurden. Dieselben zeigten alle charakteristischen Reaktionen.

Neben dem Allantoin krystallisierte noch eine kleine Menge einer in Wasser schwer löslichen Verbindung aus; die Krystalle bestanden aus mikroskopisch feinen Nadelchen. Wegen der geringen Quantität konnte der Körper nicht näher identifiziert werden.

25. *Borago officinalis* (Boretsch). Untersuchungsobjekt: 2,5 kg Keimlinge. Aus dem Sirup krystallisierte sehr bald Allantoin aus; ca. 0,02 g. Die Krystalle schmolzen bei 233 bis 234°. Aus der Mutterlauge der Allantoinkrystalle konnte durch weiteres Eindunsten etwas Glutamin gewonnen werden. Asparagin wurde nicht erhalten.

26. *Stachys silvaticus* (Ziest). Untersuchungsobjekt: 1200 g oberirdischer Pflanzenteile, Ende Juli gesammelt. Aus dem Sirup krystallisierte nur eine kleine Menge Allantoin, ca. 0,01 g. Die weiter eingedunstete Mutterlauge ergab eine kleine Quantität einer Verbindung, die sehr wahrscheinlich Glutamin war.

27a. *Salvia pratensis* (Salbei). Untersuchungsobjekt: 700 g Wurzeln. Aus dem Mercurinitrat wurde ein Sirup gewonnen, der eine Krystallisation von ca. 0,2 g Asparagin lieferte.

Die von den Krystallen abgegossene Mutterlauge gab beim weiteren Eindunsten eine zweite Krystallisation, die sich als Glutamin erwies.

27b. *Salvia pratensis*. Untersuchungsobjekt: 2 kg oberirdischer Pflanzenteile, Ende Juni gesammelt. Der Sirup lieferte in diesem Falle nur eine Krystallisation von Asparagin, ca. 0,2 g. Glutamin konnte nicht beobachtet werden.

28. *Mentha palustris* (Minze). Untersuchungsobjekt: 250 g Wurzeln. Der Sirup lieferte eine erste Krystallisation von ca. 0,01 g Asparagin. Die weiter eingedunstete Mutterlauge gab nochmals einige Asparaginkrystalle, aber kein Glutamin.

29. *Mirabilis Jalapa* (Wunderblume). Untersuchungsobjekt: 2 kg Wurzelstöcke. Die bei der Verarbeitung des Mercurinitratniederschlages erhaltenen Sirupe lieferten eine Krystallisation von Allantoin, ca. 0,01 g. Die Krystalle schmolzen bei 232—233°; sie zeigten weiters alle charakteristischen Reaktionen dieser Substanz.

Die Mutterlauge wurde weiter eingedunstet; dabei wurden

noch einige Allantoinkrystalle erhalten; eine andere Stickstoffverbindung konnte nicht isoliert werden.

30. *Solanum lycopersicum* (Tomate). Untersuchungsobjekt: 1 kg unreife Früchte. Aus dem Mercurinitrat konnte ca. 0,07 g Glutamin isoliert werden. Eine Analyse des Glutaminkupfersalzes ergab folgendes Resultat:

0,0774 g Substanz lieferten 0,0172 g CuO,  
das sind 17,77% Cu (Theorie 17,98% Cu).

Eine andere Base konnte aus der geringen Menge Mutterlauge nicht mehr isoliert werden.

31. *Solanum tuberosum* (Kartoffel). Untersuchungsobjekt: 3 kg oberirdische Pflanzenteile, Ende Juni gesammelt. Aus dem Mercurinitratniederschlag wurde ca. 0,5 g Asparagin isoliert. Glutamin konnte nicht beobachtet werden.

32. *Achillea millefolium* (Schafgarbe). Untersuchungsobjekt: 2 kg oberirdischer Pflanzenteile, Ende Juni gesammelt. Es konnten einige gut ausgebildete Asparaginkrystalle isoliert werden. Eine Verarbeitung der Mutterlauge auf Arginin lieferte ein negatives Resultat.

33 a. *Taraxacum officinale* (Löwenzahn). Untersuchungsobjekt: 1100 g Wurzelstöcke. Der aus dem Mercurinitratniederschlag gewonnene, noch ziemlich verdünnte Sirup lieferte eine kleine Menge von silberglänzenden Krystallblättchen. Die Vermutung, daß hier Vernin vorlag, wurde durch den positiven Ausfall der für Vernin sprechenden Erkennungsreaktionen bestätigt. Das Verninpikrat schmolz bei 185°; in Abderhaldens «Biochemisches Handlexikon» ist für diese Verbindung als Schmelzpunkt 185° angegeben.

Die vom Vernin getrennte Flüssigkeit lieferte beim weiteren Eindunsten reichlich Asparagin, ca. 0,8 g. Die zurückbleibende Mutterlauge wurde mit Phosphorwolframsäure versetzt; der entstandene Niederschlag enthielt ca. 0,1 g Arginininitrat. Die Analyse des Kupferargininnitrates ergab folgendes Resultat:

0,1646 g Substanz ergaben 0,0152 g H<sub>2</sub>O und 0,0218 g CuO,  
das sind 9,27% H<sub>2</sub>O (Theorie 9,02—10,52%) und 11,69% Cu berechnet  
auf die wasserfreie Substanz (Theorie 11,94% Cu).

33 b. *Taraxacum officinale*. Untersuchungsobjekt: 100 g junge Triebe. Der gewonnene Sirup lieferte eine As-

paraginkrystallisation, ca. 0,5 g. Die weiter eingedunstete Mutterlauge ergab noch eine kleine Ausscheidung. Dieselbe war nach dem Aussehen und nach der Farbe und Krystallform des Kupfersalzes sehr wahrscheinlich Argininnitrat.

Zusammenstellung der Resultate bei der Wasserbestimmung im Asparagin.

Nach der Theorie enthält Asparagin 12% H<sub>2</sub>O.

Name der Pflanze	Substanz in g	Wasser in g	Wasser in %
Phragmites com. W . . .	0,3663	0,0436	11,90
Scyrpus marit. W . . .	0,5226	0,0627	11,99
Cholchicum aut. W . . .	0,2326	0,0278	11,96
Asparagus off. W . . .	0,6652	0,0817	12,28
Alchimilla vulg. W . . .	0,6048	0,0725	11,99
»    »    O . . .	0,2143	0,0258	12,04
»    »    T . . .	0,2163	0,0259	11,98
Medicago sat. W . . . .	0,1812	0,0221	12,19
Geranium Rob. W . . . .	0,1610	0,0194	12,05
Daucus carota K . . . .	0,3977	0,0481	12,09
Salvia prat. O . . . . .	0,1884	0,0225	11,93
Solanum tub. O . . . . .	0,3378	0,0404	11,97
Taraxacum off. W . . . .	0,2397	0,0291	12,14
»    »    T . . . . .	0,3764	0,0455	12,09

W = Wurzel; T = junge Triebe; O = Oberirdische Teile; K = Keimlinge.

e) Zusammenstellung der über das Auftreten von Asparagin und Glutamin in Wurzeln, oberirdischen Pflanzenteilen und Keimlingen gemachten Beobachtungen.

Bei dieser Zusammenstellung berücksichtigte ich auch die früher gewonnenen Versuchsergebnisse. Zu deren Auffindung benutzte ich Wehmers «Die Pflanzenstoffe». <sup>1)</sup> Zu bemerken ist noch, daß die meisten Untersuchungen im agrikulturnchemischen Laboratorium der eidgenössischen technischen Hochschule von E. Schulze und seinen Mitarbeitern ausgeführt wurden. Die von mir untersuchten Pflanzen sind mit einem Stern versehen [\*]. Der besseren Übersicht wegen ist die Zusammenstellung tabellarisch angeordnet.

<sup>1)</sup> Wehmer, «Die Pflanzenstoffe», 1912.



Familie	Name der Pflanze	Untersuchter Pflanzenteil	Untersuchungs- resultat
Polypodiaceae	<i>Pteris cretica</i>	Junge Pflanze	Glutamin
	<i>Apleum felix femina</i>	» »	»
	<i>Aspidium felix mas</i>	» »	»
Gramina	* <i>Phragmites communis</i>	Wurzeln und Ausläufer	Asparagin
	<i>Zea Mays</i>	Etiolierte Keimlinge	»
	<i>Saccharum officinalis</i>	Oberirdische Teile	»
	<i>Hordeum sativum</i>	—	»
	<i>Triticum</i> »	Embryonen des Keimes	»
Cyperaceae	* <i>Scirpus maritimus</i>	Wurzeln	»
	* <i>Carex gracilis</i>	Oberirdische Teile	»
Liliaceae	<i>Asparagus officinalis</i>	Junge Sprosse	»
	» <i>acutifol.</i>	» »	»
	<i>Convallaria majalis</i>	Kraut	»
	» »	Wurzeln und Rhizome	»
	<i>Paris quadrifolia</i>	Junge Schößlinge	»
	» »	Rhizom	»
	» »	Samen	»
	* <i>Cholchicum autumnale</i>	Knollen	»
	* <i>Hemerocallis fulva</i>	Rhizome und Wurzeln	»
	* <i>Asparagus officinalis</i>	» » »	»
Iridaceae	* <i>Iris pseudacorus</i>	» » »	Glutamin
	» »	Junge Triebe	»
Polygonaceae	* <i>Rumex acetosa</i>	Oberirdische Teile	»
	» »	Etiolierte Keimlinge	»
	* <i>Rheum officinale</i>	Wurzelstock	»
Chenopodiaceae	» »	Oberirdischer Teil	»
	<i>Beta vulgaris</i>	Blätter	»
	<i>Beta vulg. var rapa</i>	Rübe	»
Caryophyllaceae	» » » <i>sacchar.</i>	»	» <sup>1)</sup>
	<i>Saponaria officinalis</i>	Blätter	»
	<i>Spergula arvensis</i>	Etiolierte Keimlinge	»
Nymphaeaceae	<i>Nelumbium speciosum</i>	Rhizom	Asparagin
Ranunculaceae	* <i>Paeonia officinalis</i>	Rhizome und Wurzeln	(Arginin)
	» »	Blätter	Glutamin

<sup>1)</sup> In russischen Rüben findet Smolenski meistens Asparagin.

Fortsetzung.

Familie	Name der Pflanze	Untersuchter Pflanzenteil	Untersuchungs- resultat
Ranunculaceae	*Anemone nemorosa	Rhizome	(Arginin)
	*Ranunculus acer	Oberirdische Teile	Asparagin
Cruciferae	Lepidum sativum	Etiolierte Keimlinge	Glutamin
	Brassica napus	» »	»
	Brassica napobrassica	Wurzelstock	»
	Br. napa var. rapifera	»	»
	Br. ol. var. gongyloides	Grüne Teile	»
	Raphanus sat. var. radiola	Etiolierte Keimlinge	»
	» » » rapif.	Wurzeln	»
	Sinapis alba	Etiolierte Keimlinge	»
	Camelina sativa	Keimpflanze	»
	*Cochlearia armoracia	Wurzelstock	Glutamin und Asparagin
	Brassica, ol. var. gongyl.	Knollen	Glutamin
Rosaceae	Pirus communis	Unreife Frucht	Asparagin
	Prunus amygdalus	» »	»
	*Alchimilla vulgaris	Wurzeln	»
	» »	Oberirdische Teile	»
	» »	Etiolierte Keimlinge	»
Leguminosae	Lupinus luteus	Samen	»
	» »	Etiolierte Keimlinge	»
	» albus	» »	»
	Lupinus angustif.	» »	»
	Trifolium pratense	Blätter	»
	» »	Etiolierte Keimlinge	»
	*Medicago sativa	Wurzeln	»
	Glycyrrhiza glabra	»	»
	Onobrychis sativa	Etiolierte Keimlinge	»
	Robinia pseudacacia	Wurzeln	»
	Arachis hypogaea	Samen	»
	Ervum lens	Etiolierte Keimpflanze	»
	Vicia sativa	Ganze Pflanze	»
	» »	Samen	»
	» »	Etiolierte Keimpflanze	»

Fortsetzung.

Familie	Name der Pflanze	Untersuchter Pflanzenteil	Untersuchungs- resultat
Leguminosae	Vicia faba	Hülse	Asparagin
	» »	Etiolierte Keimpflanze	»
	Pisum sativum	Junge Triebe	»
	Pisum sativum	Etiolierte Keimpflanze	»
	» »	Belichtete »	»
	Glycine soja	Etiolierte »	»
	Phaseolus vulgaris	Unreife Frucht	»
	» »	Etiolierte Keimpflanze	»
Geraniaceae	Pisum sativum	Hülsen	»
	*Geranium Robert.	Wurzeln	»
Euphorbiaceae	Ricinus communis	Etiolierte Keimlinge	Glutamin
	» »	Belichtete »	Asparagin
Umbelliferae	Apium graveolens	Wurzelknollen	Asparagin und Glutamin
	*Daucus carota <sup>1)</sup>	»	desgl.
	» » <sup>2)</sup>	Etiolierte Keimlinge	»
	*Heracleum sphondylium	Wurzeln	»
Boraginaceae	*Symphytum officinalis	»	Asparagin
	*Borago officinalis	Etiolierte Keimlinge	Glutamin
Labiatae	Stachys Sieboldi	Knollen	»
	*Mentha palustris	Wurzeln	Asparagin
	*Salvia pratensis	»	Asparagin und Glutamin
	» »	Oberirdische Teile	Asparagin
Solanaceae	Solanum tuberosum	Knollen	»
	» »	Etiolierte Keimlinge	»
	*Lycopersicum escul.	Unreife Frucht	Glutamin
	Nicotiana tabacum	Etiolierte Keimlinge	Asparagin
Cucurbitaceae	Cucurbita pepo <sup>3)</sup>	» »	Glutamin
Compositae	Helianthus annuus	» Keimpflanze	Glutamin und Asparagin
	Dahlia variabilis	Etiolierte junge Triebe	Asparagin
	» »	Wurzelknollen	»
	Lactuca, altissima	Etiolierte junge Triebe	»
	Scorzonera hispanica	Milchsaft	»
	*Taraxacum officinale	Wurzeln	»
	» »	Etiolierte junge Triebe	»

<sup>1)</sup> In einigen Fällen fand E. Schulze nur Glutamin.

<sup>2)</sup> In zwei Fällen fand E. Schulze Asparagin und kein Glutamin.

<sup>3)</sup> In einer einzigen Kultur war Asparagin und kein Glutamin.

f) **Besprechung der in den Tabellen zusammengestellten Resultate.**

Die in dieser Tabelle zusammengestellten Untersuchungsergebnisse zeigen, daß innerhalb ein und derselben Pflanzenfamilie das Auftreten von Asparagin oder Glutamin einer Gesetzmäßigkeit gehorcht: Aus den Pflanzen der einen Familien wurde nur Asparagin, aus den Pflanzen anderer Familien nur Glutamin und aus den Pflanzen weiterer Familien beide Amide isoliert. Diese Gesetzmäßigkeit war zum voraus gar nicht zu erwarten, denn Asparagin und Glutamin sind homologe Abbauprodukte des Eiweißmoleküls und es konnte angenommen werden, daß diese beiden Amide bei der Eiweißspaltung in allen Pflanzen und Pflanzenteilen in annähernd gleichen Mengen angehäuft werden. Das letztere ist nun offenbar nicht der Fall. Die vorliegende Tabelle spricht dafür, daß die Pflanzen die Fähigkeit besitzen können, das eine oder andere dieser Amide in bedeutend größerer Menge anzuhäufen. Dagegen darf aus den zusammengestellten Versuchsergebnissen nicht der Schluß gezogen werden, es fehle einer Pflanze, aus der nur Asparagin isoliert wurde, das Glutamin vollständig — oder umgekehrt. Denn fast alle Untersuchungen beziehen sich nur auf 1—2 kg Pflanzenmaterial und da liegt die Möglichkeit nahe, daß unter diesen Versuchsbedingungen einzig jenes Amid isoliert werden konnte, das die Pflanze in größerer Menge anhäuft, während das andere Amid auch vorhanden ist, aber in so geringer Quantität vorliegt, daß wir es mittels unserer angewandten Methoden nicht zur Abscheidung bringen können. Das letztere trifft ganz besonders zu für Glutamin; Asparagin nimmt hier eine bevorzugte Stellung ein, denn wegen seines großen Krystallisationsvermögens kann es auch in sehr kleinen Mengen identifiziert werden. Es ist daher die Möglichkeit, neben größeren Quantitäten von Glutamin noch kleinere Mengen von Asparagin zu finden, größer als umgekehrt.

Wählt man also die Versuchsbedingungen derart, daß nur Quantitäten von etwa 2 kg Pflanzenmaterial zur Untersuchung verwendet werden, dann wird in der Regel nur jene Stickstoffverbindung isoliert und identifiziert werden können,

die von der Pflanze in bedeutender Menge angehäuft werden. Würde aber viel mehr Material untersucht, so änderte sich das Resultat gewiß nur in der Hinsicht ab — es liegen darüber keine experimentellen Beobachtungen vor —, daß neben größeren Quantitäten des einen Amides wahrscheinlich auch kleinere Mengen des andern Amides isoliert werden. Damit wird aber die Gesetzmäßigkeit, welche wir aus der Tabelle herauslesen, nicht gestört und die vorliegenden Resultate erlauben daher folgenden Schluß zu ziehen:

Eine Reihe von Pflanzen besitzt die Fähigkeit, von den beiden Amiden Asparagin und Glutamin, das eine oder andere stets in größerer Menge anzuhäufen. Diese Fähigkeit erweist sich ferner als eine Eigenschaft, die für alle Pflanzen ein und derselben Familie charakteristisch ist. Z. B.: Die untersuchten Pflanzen aus den Familien der Gramina, der Liliaceae, der Rosaceae, der Leguminosae und der Compositae häufen stets Asparagin und die untersuchten Pflanzen aus den Familien der Polypodiaceae, der Polygonaceae, der Cruciferae und der Caryophyllaceae häufen stets Glutamin in bedeutend größerer Menge an. Wie die Tabelle zeigt, gibt es neben diesen beiden Gruppen noch Familien, welche die beiden Amide in ungefähr gleich großem Mengenverhältnis enthalten, was z. B.: die Familien der Umbelliferae recht deutlich zeigen und was sehr wahrscheinlich auch bei den Familien der Labiatae und der Solanaceae der Fall ist. — Die hier gemachten Beobachtungen sind daher eine weitere Bestätigung des Parallelismus zwischen morphologisch-anatomischer und chemischer Verwandtschaft der Pflanzen.

Es erübrigt noch, ein Wort über die in der Tabelle angeführten Ausnahmen zu sagen. E. Schulze<sup>1)</sup> fand in vielen Kulturen von *Cucurbita pepo* stets nur Glutamin, aber eine Kultur enthielt Asparagin und kein Glutamin. — Während aus den Kompositen immer Asparagin isoliert wurde, fand Frankfurt<sup>2)</sup> in den Keimpflanzen von *Helianthus annuus* wiederholt ein Gemenge von Glutamin und Asparagin, wobei bald das eine und bald das andere in der Quantität vorherrschte. —

<sup>1)</sup> E. Schulze und Steiger, B., Bd. 19, S. 1177 und Bd. 24, S. 1098.

<sup>2)</sup> Frankfurt, Landw. Versuchsstation (96), Bd. 48, S. 33.

In zahlreichen von E. Schulze<sup>1)</sup> ausgeführten Versuchen an Zucker- und Runkelrüben ergab sich nur das Vorhandensein von Glutamin. Smolenski<sup>2)</sup> gibt an, daß russische Zuckerrüben in der Regel Asparagin enthalten. Die Umbelliferae sind eine Familie, in der die Individuen die beiden Amide in annähernd gleichen Mengen enthalten; nun fand aber E. Schulze<sup>3)</sup> in den zuerst untersuchten Wurzeln von *Daucus carota* nur Glutamin, in allen späteren Fällen dann ein Gemenge der beiden Körper. Aus den Keimpflanzen von *Daucus carota* wurde in zwei Fällen Asparagin statt Glutamin isoliert. Noch liegt ein interessantes Resultat vor über den Befund an Keimlingen von *Ricinus communis*: E. Schulze<sup>4)</sup> fand in den etiolierten Keimpflanzen nur Glutamin und Green<sup>5)</sup> wies in belichteten Keimpflanzen Asparagin nach.

Worin wohl die Ursache liegt, daß eine Pflanze, die gewöhnlich Asparagin bevorzugt, in einzelnen Fällen mehr Glutamin bildet und umgekehrt, ist jetzt noch nicht mit Sicherheit anzugeben, denn es liegen noch fast keine diesbezüglichen experimentellen Beobachtungen vor. Ich will hier versuchen, einige Erwägungen anzustellen, die zeigen könnten, welche Richtung bezügliche Experimente zukünftig einzuschlagen hätten.

Die Ursache der Unregelmäßigkeiten kann eine zweifache sein: Erstens ist es möglich, daß die Ausnahme durch eine besondere Eigentümlichkeit der betreffenden Pflanze bedingt wird. Zweitens können veränderte, äußere Lebensbedingungen — was der Botaniker als Milieu bezeichnet — an den aufgefundenen Regellosigkeiten die Schuld tragen. Letztere Ansicht scheint mir wahrscheinlicher und allgemeiner zutreffend. Sie wird auch durch die angeführten Beispiele der Runkel- und Zuckerrüben und der Keimlinge von *Ricinus communis* gestützt. Bei den andern erwähnten Ausnahmefällen wurde eben dem

<sup>1)</sup> E. Schulze und Ulrich, Landw. Versuchstation (75), Bd. 18, S. 269 und 409.

<sup>2)</sup> Smolenski, Österreichisch-Ungarische Zeitschrift für Zuckerindustrie und Landwirtschaft. XL. Jahrgang, 2. Heft.

<sup>3)</sup> E. Schulze, Landw. Versuchsstation (96), Bd. 48, S. 33.

<sup>4)</sup> E. Schulze, Landw. Versuchsstation (96), Bd. 48, S. 33.

<sup>5)</sup> Nach Dragendorff, Heilpflanzen, S. 500.

Milieu gar keine besondere Aufmerksamkeit geschenkt, und so sprechen dieselben weder für noch gegen letztere Ansicht. Um demnach in diesen Fragen einen Entscheid treffen zu können, müssen unbedingt eine Reihe von Experimenten derart ausgeführt werden, daß jeweilen das Milieu bei verschiedenen Kulturen genau berücksichtigt und entsprechend abgeändert wird.

Die Ansicht, daß das Milieu einen Einfluß auf die chemische Zusammensetzung einer Pflanze ausüben kann, wird auch gestützt durch analoge Erfahrungen in Botanik und Zoologie. Dort ist bekannt, daß der Standort den anatomischen Bau und die morphologische Entwicklung eines Lebewesens so bedeutend beeinflussen kann, daß dieser Organismus die Norm seiner Familie mehr oder weniger überschreitet. Nun glaube ich, daß die chemische Zusammensetzung einer Pflanze noch viel rascher durch äußere Faktoren variiert werden kann als der anatomische Bau und die morphologische Entwicklung. Es ist aber unter dieser Variation nicht die Bildung neuer Körper zu erwarten, sondern nur eine Verschiebung der quantitativen Verhältnisse, in denen die Stoffe in der Pflanze auftreten. Eine solche Variation, bedingt durch Witterung und Standort, ist nachgewiesen für den Gehalt der Blätter von *Digitalis purpurea* an Digitoxin.<sup>1)</sup> Ebenso ist die wechselnde Zusammensetzung der ätherischen Öle von Citrusarten, von Coniferae und von Gramineen sehr wahrscheinlich auf den Einfluß des Milieus zurückzuführen.

Werden daher in Pflanzen aufgefundene Stoffe nach botanisch-systematischen Gesichtspunkten quantitativ oder qualitativ verglichen, so muß sehr genau auch das Milieu berücksichtigt werden, unter dessen Einfluß die Pflanzen aufgewachsen sind. Es können aber nur Resultate, die aus Pflanzen mit gleicher Lebenslage gewonnen wurden, erfolgreich miteinander verglichen werden, und ebenso vermögen nur solche Resultate zuverlässig die Frage zu beantworten, inwieweit die chemische Verwandtschaft der Pflanzen mit der anatomischen-morphologischen Verwandtschaft parallel gehe.

In der von mir zusammengestellten Tabelle stammen die meisten Pflanzen aus der Umgebung von Zürich; somit läge

---

<sup>1)</sup> Reed und Vanderkleed, Amer. J. Pharm., 1908, Bd. 80, S. 110.

hier wenigstens eine gewisse, zwar nur zufällige Gleichheit der klimatischen Verhältnisse für diese Pflanzen vor; die Bodenbeschaffenheit war allerdings verschieden. Bei weiteren diesbezüglichen Untersuchungen — und es wäre gewiß nicht uninteressant, vorliegende Tabelle zu vervollständigen — muß von Anfang an dem Milieu große Rücksicht getragen werden.

Ein kurzes Wort noch über das Vorkommen des Arginins. Dasselbe begleitet fast immer das Asparagin, weniger das Glutamin. Es wurden auch Fälle beobachtet, wo nur Arginin und keines der beiden Amide Glutamin oder Asparagin aufgefunden wurde. Es spielt hier vielleicht das Arginin die Rolle eines Reservestoffes. So fand sich z. B. in der Familie der Ranunculaceae bei *Paeonia officinalis* (Wurzeln) und bei *Anemone nemorosa* (Wurzeln) nur Arginin, dagegen ließen sich in den oberirdischen Teilen von *Ranunculus acer* Asparagin und Arginin nachweisen. In Keimpflanzen findet sich öfters nur Arginin; so wurde in den Keimlingen von *Pinus silvestris*,<sup>1)</sup> von *Abies pectinata*,<sup>2)</sup> von *Triticum sativum*,<sup>3)</sup> von *Pisum sativum*<sup>4)</sup> und *Cucurbita pepo*<sup>5)</sup> in mehreren Fällen nur Arginin isoliert.

#### g) Über das Vorkommen von Allantoin in den Pflanzen.

Die Rolle, welche das Allantoin im pflanzlichen Körper spielt, ist noch unaufgeklärt. Der Grund dafür liegt wohl hauptsächlich in dem Umstande, daß man diese Verbindung bisher nur vereinzelt in Pflanzen aufgefunden hatte, denn es ist Allantoin nur aus folgenden Pflanzen isoliert worden:

Aus den Sprossen der Platanen<sup>6)</sup> und der Acerarten.<sup>7)</sup>

Aus den Hülsen von *Phaseolus vulgaris*.<sup>8)</sup>

---

<sup>1)</sup> E. Schulze, Landw. Versuchsstation, Bd. 55, S. 267 (1901).

<sup>2)</sup> E. Schulze, Ztschr. f. phys. Chem., Bd. 22, S. 435 (1896).

<sup>3)</sup> E. Schulze, Ztschr. f. phys. Chem., Bd. 41, S. 455 (1904).

<sup>4)</sup> E. Schulze, Ztschr. f. phys. Chem., Bd. 47, S. 496 (1906).

<sup>5)</sup> E. Schulze u. Steiger, Ztschr. f. phys. Chem., Bd. 19, S. 1177.

<sup>6)</sup> E. Schulze und Barbierie, B., Bd. 14, S. 1602 und 1834.

<sup>7)</sup> E. Schulze u. Bosshard, Ztschr. f. phys. Chem., Bd. 9, S. 420.

<sup>8)</sup> Pfenninger, Ber. d. bot. Ges., Bd. 27, S. 227.



Aus der Rinde von *Aesculus hippocastanum*.<sup>1)</sup>

Aus Weizen<sup>2)</sup> und aus Rüben.<sup>3)</sup>

Ein weiterer Nachweis von Allantoin in verschiedenen Pflanzenteilen war sehr erwünscht. Es gelang mir, diesen Körper aus einer weiteren Anzahl von Objekten zu isolieren:

Aus den Wurzeln von *Mirabilis Jalapa*.

Aus den oberirdischen Teilen von *Stachys silvatica*.

Aus den oberirdischen Teilen von *Anchusa officinalis*.

Aus den Wurzeln von *Anchusa officinalis*.

Aus den Keimlingen von *Borago officinalis*.

Aus den oberirdischen Teilen von *Anabasis aret*.

Bemerkenswert ist, daß Allantoin in den verschiedenen Pflanzen und Pflanzenteilen auftritt. Dies kann vielleicht zur Entdeckung der Art und Weise, in der das Allantoin entsteht, sowie seiner Verwendung in den Pflanzen dienen.

Nach einer Mitteilung von Titherley und Coppin<sup>4)</sup> findet sich Allantoin auch in der Wallwurz (*Symphytum officinalis*). Somit wäre also die Familie der Boraginaceae mit ihren Vertretern *Anchusa*, *Borago*, *Symphytum* besonders reich an Allantoin. Es könnte daher von hier aus eine Aufklärung über die Rolle und Bedeutung des Allantoins am ehesten erwartet werden.

---

<sup>1)</sup> E. Schulze, Ztschr. f. phys. Chem., Bd. 9, S. 420.

<sup>2)</sup> Richardson und Crampton, B., Bd. 19, S. 1130.

<sup>3)</sup> v. Lippmann, B., Bd. 29, S. 2645.

<sup>4)</sup> Pharm. Journ., Bd. 43, S. 92; C. (1912), Bd. 1, S. 732.

## Zweiter Teil.

### Untersuchungen über das Vorkommen von Hemicellulosen in Wurzelstöcken und Wurzelknollen.

#### a) Allgemeines.

In einer klassischen Arbeit über die Keimungsgeschichte der Dattelkerne machte der Botaniker Sachs<sup>1)</sup> (1862) das erste Mal darauf aufmerksam, daß die pflanzliche Zellmembran nicht einheitlicher Natur sei. Er unterschied in den Zellwänden der Dattelkerne bereits eine als Baustoff dienende und eine als Reservematerial aufgespeicherte Cellulose. Letztere löste sich, wie Sachs beobachtete, beim Keimungsvorgange vollständig auf. Wenige Jahre später bestätigte der Botaniker Frank<sup>2)</sup> die von Sachs gewonnenen Resultate durch mikroskopische Untersuchungen über die Keimungsvorgänge der Samen von *Tropaeolum*.

Die chemische Zusammensetzung des als Reservecellulose bezeichneten Kohlenhydrates blieb lange Zeit unaufgeklärt. Erst im Jahre 1889 gelang es Reiss,<sup>3)</sup> aus Palmensamen (*Phytelephas macrocarpus*) ein reservecellulosehaltiges Produkt zu isolieren. Die Hydrolyse desselben ergab einen Zucker, der bis dahin aus Cellulose noch nie erhalten worden war. Reiss nannte dieses neue Kohlenhydrat Semin in und den erhaltenen Zucker Seminose. E. Fischer<sup>4)</sup> zeigte noch im gleichen Jahre, daß die Seminose identisch ist mit der von ihm kurz vorher entdeckten Mannose.

---

<sup>1)</sup> Sachs, Bot. Zeitung, 1862.

<sup>2)</sup> Pringsheims Jahrbücher, 1866—67, Bd. 5.

<sup>3)</sup> Reiss, Landw. Jahrbücher, 1889, Bd. 18, S. 711.

<sup>4)</sup> E. Fischer, B., Bd. 22, S. 1155 (1889).

Ein Jahr nachdem Reiss seine Untersuchungen veröffentlicht hatte, erschien die erste Arbeit von E. Schulze und Steiger<sup>1)</sup> über die Reservecellulose. Damit begannen die über zwei Jahrzehnte sich erstreckenden Untersuchungen von E. Schulze und seinen Mitarbeitern über die Verbreitung, Beschaffenheit und Bedeutung der Reservecellulosen, sowie der andern Bestandteile der pflanzlichen Zellmembranen.

Während eine große Anzahl von Früchten und Samen auf ihren Gehalt an Hemicellulosen untersucht worden<sup>2)</sup> sind, so liegen fast keine diesbezüglichen Resultate an vegetativen Pflanzenorganen vor. Einzig die Internodien von *Molinia coerulea* sind auf den Gehalt an Hemicellulose geprüft. Es war nun vom pflanzenphysiologischen Standpunkte aus wünschbar, weitere vegetative Pflanzenteile in dieser Richtung zu untersuchen. Ich stellte mir daher die Aufgabe, eine Anzahl Wurzelstöcke, Rhizome und Knollen verschiedener Pflanzen auf das Vorkommen von Hemicellulosen zu prüfen. Dabei durfte ich ein positives Resultat um so eher erwarten, als mir H. C. Schellenberg mitteilte, daß er bereits in einigen unterirdischen Pflanzenteilen Hemicellulose mikroskopisch nachgewiesen habe. Durch die Bezeichnung von Pflanzen, an denen diese Beobachtungen gemacht wurden, ward ich in den Stand gesetzt, gleich eine Reihe günstigen Materials sammeln zu können. Daneben unterließ ich es aber nicht, auch andere Objekte in den Bereich der Untersuchung zu ziehen, die einen Gehalt an Hemicellulose nicht erwarten ließen. Es waren dies die stärke-reichen Wurzeln von *Heracleum sphondylium*, *Iris pseudacorus*, *Germanium Robertianum*, die öl- und stärkereiche Wurzel von *Chochlearea armoracia*.

Das untersuchte Material beschaffte ich mir selbst; zum Teil war es dasselbe, das ich im ersten Teil meiner Arbeit auf jene Verbindungen untersuchte, die aus den wässerigen Extrakten mit Mercurinitrat ausgefällt wurden.

---

<sup>1)</sup> E. Schulze und Steiger, Landw. Versuchsst., 1889, Bd. 36, S. 9.

<sup>2)</sup> Am Schlusse befindet sich eine Zusammenstellung aller Pflanzen und Pflanzenteile, in denen Hemicellulosen nachgewiesen wurden.

**b) Untersuchungsmethoden.<sup>1)</sup>**

Die zerkleinerten Wurzeln wurden zweimal mit Wasser von ca. 50° und dann mit verdünntem Alkohol extrahiert. Der getrocknete Rückstand gemahlen und mit der Dreefschenschen Reibe zu Staub zerrieben. Diesen prüfte ich mikroskopisch auf den Gehalt an Stärke. Fand sich letztere vor, was meistens der Fall war, so wurde zu deren Entfernung die Substanz während 2—3 Stunden mit Wasser auf 90—100° erhitzt und nachher bei 60° während 1 Stunde mit Grünmalzdiastase behandelt. Es konnte zwar auf diese Art nie alle Stärke entfernt werden, wohl aber der größte Teil. Da Hemicellulosen, soweit bekannt,<sup>2)</sup> bei der Hydrolyse keinen Traubenzucker liefern, so wirkte der zurückbleibende Rest von Stärke nicht störend.

Zur Entfernung der Proteinstoffe extrahierte ich die stärkefreie Substanz mit 0,25%iger Natronlauge. Das derart zubereitete Material wurde mit 3%iger Schwefelsäure gekocht. Um aus der erhaltenen Lösung noch vorhandene Proteine zu entfernen, reinigte ich nach E. Schulze<sup>3)</sup> mit Phosphorwolframsäure; dann wurde zum Sirup eingedampft und dieser mit Alkohol<sup>4)</sup> extrahiert. Bei der Isolierung der Zucker hielt ich mich ganz an die von E. Schulze und Godet (l. c.) gegebenen Vorschriften. Zur Identifikation der Zucker wurden die von B. Tollens in Abderhaldens «Biochemischen Arbeitsmethoden»<sup>5)</sup> beschriebenen Vorschriften benutzt.

**c) Resultate.**

Untersucht wurden 15 verschiedene Pflanzenwurzeln und zudem noch die oberirdischen Teile einer Wüstenpflanze aus der Sahara: *Anabasis arctioïdes*. Als Pentose konnte in allen Objekten Arabinose und als Hexose Galaktose identifiziert

<sup>1)</sup> Nach Schulze u. Godet, Ztschr. f. phys. Chem., 1909, Bd. 61, S. 279.

<sup>2)</sup> Nur die Hemicellulosen in den Internodien von *Molinia coerulea* enthalten sehr wahrscheinlich Glukose nach den Untersuchungen von E. Schulze, Diese Zeitschrift, Bd. 39, S. 318.

<sup>3)</sup> Schulze und Pfenniger, Ztschr. f. phys. Chem., Bd. 68, S. 93.

<sup>4)</sup> Wenn im folgenden von einer alkoholischen Zuckerlösung oder einem alkoholischen Sirup die Rede ist, so ist darunter immer der auf diese Weise erhaltene alkoholische Extrakt verstanden.

<sup>5)</sup> Bd. 2, S. 85.

werden.<sup>1)</sup> Die Prüfung auf Mannose und Fruktose fiel immer negativ aus. In allen Fällen wurden 1—2 kg grüner im Herbst gesammelter Wurzeln als Ausgangsmaterial verwendet.

1. *Asparagus officinalis*<sup>2)</sup> (Spargel). Rhizome und Wurzeln. Die alkoholischen Extrakte konnten auch nach mehrmaligem Reinigen durch Eindunsten und Wiederaufnahme in Alkohol nicht zum Krystallisieren gebracht werden. Der erste 95%ige Extrakt zeigte recht deutlich die Phloroglucinreaktion. Daraufhin versetzte ich einen Teil dieses Extraktes nach der Vorschrift von Ruff und Ollendorf<sup>3)</sup> mit Benzylphenylhydrazin. Nach ein paar Stunden war eine beträchtliche Fällung von Hydrazon eingetreten; dasselbe schmolz nach 4maligem Umkrystallisieren bei 170—171°. Für Arabinosebenzylphenylhydrazon ist der Schmelzpunkt 172°. Die Krystallform des vorliegenden Hydrazons war ganz übereinstimmend mit der Krystallform eines aus reiner Arabinose hergestellten Präparates. Die Krystalle gaben mit Phloroglucin und Salzsäure beim Erhitzen die für Pentosen charakteristische kirschrote Färbung; auch die Bialsche<sup>4)</sup> Farbenreaktion wurde erhalten. Es lag demnach Arabinose vor. Die Prüfung auf Galaktose fiel negativ aus. Keiner der Sirupe lieferte beim Erhitzen mit Salpetersäure Schleimsäure.

2. *Iris pseudacorus* (Schwertlilie). Rhizom. Der bei der Hydrolyse mit verdünnter Schwefelsäure erhaltene alkoholische Extrakt lieferte beim Verdunsten über Schwefelsäure Krystalle. Dieselben wurden mechanisch von der Lösung getrennt, getrocknet, dann in wenig Wasser gelöst und durch Kochen mit Tierkohle gereinigt. Die farblose, wässrige Lösung dampfte ich auf kleines Volumen ein, versetzte dann mit dem 2fachen Volumen Alkohol und ließ im Exsikkator auskrystalli-

---

<sup>1)</sup> Diese finden sich in den Objekten in Form von Pentosanen und Galaktanen.

<sup>2)</sup> Eine genaue Untersuchung über die Bestandteile des Spargels wurde von E. Winterstein und P. Huber, Zeitschrift f. Nahrungs- und Genußmittel, ausgeführt: 1904, Heft 12, S. 721 u. 1905, Heft 7, S. 411. Vergleiche auch Tollens, Journal für Landwirtschaft, 1910, S. 101.

<sup>3)</sup> Ruff und Ollendorf, B., Bd. 32, S. 3235.

<sup>4)</sup> Die Reaktion befindet sich in Abderhaldens «Biochemische Arbeitsmethoden», Bd. 2, S. 97 beschrieben.

sieren. Die Krystalle wurden im Polarisationsrohr untersucht; dabei ergab sich folgendes Resultat:

Eine wässrige Lösung, die in 10 ccm 0,9168 g Substanz enthielt, drehte bei 19° C. im 200 mm-Rohr 41,3 S.V. nach rechts; demnach ist  $[\alpha]^D = 82,7^\circ$ .

Da für reine Galaktose  $[\alpha]^D = 81,5^\circ$ , so ist der vorliegende Zucker als Galaktose zu bezeichnen. Dies wurde auch bestätigt durch Bildung von Schleimsäure beim Kochen der Krystalle mit (1,15 spez. Gew.) Salpetersäure. Die erhaltene Schleimsäure schmolz bei 215°.

Die von den Galaktosekrystallen abgeessene Mutterlauge versetzte ich mit Benzylphenylhydrazin. Es wurde eine Fällung erhalten. Der Schmelzpunkt derselben war nach mehrmaliger Umkrystallisation bei 171—172°. Es lag hier also Arabinosebenzylphenylhydrazon vor; dies wurde auch bewiesen durch die Krystallform und die Phloroglucinreaktion.

Es lieferten die Hemicellulosen demnach bei der Hydrolyse Galaktose und Arabinose.

3. *Allium porrum* (Lauch). Aus der ersten alkoholischen Zuckerlösung schieden sich ein paar Krystalle aus, die sehr schön die Phloroglucinreaktion zeigten. Als nach längerem Stehen sich die Krystallisation nicht vermehrte, versetzte ich den etwas verdünnteren Extrakt mit Benzylphenylhydrazin. Die erhaltene krystallinische Fällung war nach Schmelzpunkt und Krystallform als Arabinosebenzylphenylhydrazon zu bezeichnen. Es schmolzen die Krystalle nach 3maligem Umkrystallisieren bei 171°, ferner ergaben sie mit Phloroglucin und Salzsäure beim Erhitzen die kirschrote Färbung; ebenso auch die Bialsche Grünfärbung.

Ferner lieferte der Zuckersirup nach dem Kochen mit (1,15 spez. Gew.) Salpetersäure eine ziemlich große Menge Schleimsäure; dieselbe schmolz bei 215—216°. Daraus ist zu schließen, daß in der Zuckerlösung neben Arabinose auch Galaktose vorlag.

4. *Rumex acetosa* (Ampfer). Wurzelstöcke. Die Extrakte lieferten auch nach langem Stehen keine Krystalle. Dagegen konnte ich aus der verdünnten alkoholischen Lösung mit

Benzylphenylhydrazin eine Fällung erhalten. Der Schmelzpunkt dieser Fällung lag nach mehrmaliger Umkrystallisation bei 171°; ferner zeigten die Krystalle die Phloroglucinreaktion. Es lag also Arabinosebenzylphenylhydrazon vor.

Beim Kochen des Sirups mit Salpetersäure wurde Schleimsäure erhalten; dieselbe schmolz nach der Reinigung durch Auflösen in Natronlauge und Ausscheidenlassen aus der mit Salpetersäure neutralisierten Lösung bei 215°. Es lag also Galaktose vor.

5. *Rheum officinale* (Rhabarber). Wurzelstöcke. Die Prüfung des Zuckersirups auf Galaktose lieferte ein positives Resultat; die beim Kochen des Sirups mit Salpetersäure erhaltene Schleimsäure hatte einen Schmelzpunkt von 215—216°. Ferner konnte aus dem alkoholischen 95%igen Extrakt eine Fällung von Arabinosebenzylphenylhydrazon erhalten werden; die Verbindung schmolz nach der Reinigung bei 170—171°; ferner zeigte sie die Phloroglucinreaktion und die Bialsche Grünfärbung.

Die Hemicellulosen lieferten also bei der Hydrolyse Galaktose und Arabinose.

6. *Paeonia officinalis* (Pfingstrose). Rhizome und Wurzeln. Die alkoholischen Lösungen konnten nicht zur Krystallisation gebracht werden. Der 95%ige alkoholische Extrakt gab nach Zusatz von Benzylphenylhydrazin eine Ausscheidung, die sich als das Benzylphenylhydrazon der Arabinose erwies. Sie stimmte im Aussehen mit einem aus reiner Arabinose dargestellten Hydrazon überein und schmolz nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 171°, während für jenes Präparat ein Schmelzpunkt von 172° gefunden wurde.

Die Prüfung des Zuckersirups auf das Vorhandensein von Galaktose gab ein positives Resultat, indem beim Kochen des Sirups mit Salpetersäure Schleimsäure entstand. Letztere schmolz bei 216°.

Die Hemicellulosen von *Paeonia officinalis* lieferten bei der Hydrolyse demnach Galaktose und Arabinose.

7. *Cochlearia armoracia* (Meerrettich). Wurzelstöcke. Aus dem Alkoholextrakt, welcher die am leichtesten löslichen Teile des Zuckersirups enthielt, krystallisierte sehr bald ein Zucker aus. Derselbe wurde noch einmal umkrystalli-

siert aus verdünntem Alkohol und dann im Polarisationsrohre untersucht, wobei folgendes Resultat erhalten wurde:

Eine wässrige Lösung, die in 10 ccm 0,2305 g Substanz enthielt, drehte bei 17° C. im 200 mm-Rohr 13,75° S. V. nach rechts; demnach ist  $[\alpha]^D = 102,9^\circ$ .

Für reine Arabinose ist bekanntlich  $[\alpha]^D = +104-105^\circ$ . Es waren demnach obige Zuckerkrystalle Arabinose. Das daraus dargestellte Benzylphenylhydrazon schmolz bei 172°.

Die von den Arabinosekrystallen getrennte Mutterlauge gab beim Erhitzen mit Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,15 Schleimsäure (Schmelzpunkt 212°). Daraus ist zu schließen, daß neben Arabinose im Zuckersirup auch Galaktose vorhanden war.

8. *Alchimilla vulgaris* (Frauenmantel). Wurzelstock. Eine Krystallisation wurde aus den alkoholischen Lösungen nicht erhalten. Dagegen ergab der Extrakt auf Zusatz von Benzylphenylhydrazin eine Ausscheidung. Dieselbe schmolz nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 171—172°; es lag also das Hydrazon von Arabinose vor; was auch bewiesen wurde durch die Phloroglucinreaktion.

Beim Kochen des Sirups mit Salpetersäure wurde ziemlich viel Schleimsäure gebildet, sie schmolz bei 215°. Es war also in der Zuckerlösung auch Galaktose vorhanden.

9. *Medicago sativa* (Luzerne). Wurzeln. Aus dem 95%igen alkoholischen Extrakt krystallisierte ein Zucker. Die Krystalle geben mit Phloroglucin und Salzsäure beim Erhitzen eine kirschrote Färbung; es liegt also eine Pentose vor. Nachdem dieselbe aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert worden, untersuchte ich sie im Polarisationsrohr und erhielt dabei folgendes Resultat:

Eine wässrige Lösung, die in 10 ccm 0,5634 g Substanz enthielt, drehte bei 17,5° im 200 mm-Rohr 33,6° S. V. nach rechts; demnach ist  $[\alpha]^D = 102,9^\circ$ .

Für reine Arabinose ist  $[\alpha]^D = 104-105^\circ$ . Es liegt also Arabinose vor. Dies wurde auch bestätigt durch Herstellung des Arabinosebenzylphenylhydrazons; es schmolz dasselbe bei 172°.



Eine Untersuchung des Zuckersirups auf Galaktose ergab deren Vorhandensein, indem beim Kochen des Sirups mit Salpetersäure Schleimsäure erhalten wurde. (Schmelzpunkt 215°.)

Die Zuckerlösung enthält also Arabinose und Galaktose.

10. *Daucus carota* (Möhre). Wurzeln. Eine Krystallisation wurde nicht erhalten. Der alkoholische Extrakt, der die am leichtesten löslichen Teile des Zuckersirups enthielt, in gewohnter Weise auf Pentosen geprüft, ergab ein Benzylphenylhydrazon; dasselbe zeigte die Phloroglucinreaktion und schmolz nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 170°. Es lag also das Hydrazon der Arabinose vor.

Der weniger leicht lösliche Teil des Sirups wurde mit Salpetersäure gekocht, dabei wurde Schleimsäure erhalten. (Schmelzpunkt 215°.) Es war also im Zuckersirup neben Arabinose auch Galaktose vorhanden.

11. *Heracleum sphondylium* (Bärenklau). Wurzelstock. Aus dem 95%igen Alkoholextrakt wurden einige Krystalle erhalten. Dieselben zeigen sehr schön die Phloroglucin- und die Bialische Reaktion. Es lag also eine Pentose vor. Da sich die Krystallisation nicht mehr vermehrte, so versetzte ich die alkoholische Lösung mit Benzylphenylhydrazin; das ausgeschiedene Hydrazon schmolz nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 170°. Das deutet auf das Vorhandensein von Arabinosebenzylphenylhydrazon hin. Für die Anwesenheit dieses Körpers sprach auch die Krystallform des Hydrazons.

Beim Erwärmen eines Teiles des Zuckersirups mit Salpetersäure wurde sehr viel Schleimsäure erhalten. (Schmelzpunkt 216°.) Es ist also in der Zuckerlösung auch Galaktose neben Arabinose vorhanden.

12. *Lysimachia punctata* (Gelbweiderich). Der alkoholische Extrakt, welcher die in Alkohol am leichtesten löslichen Teile des Zuckersirups enthielt, lieferte ein paar Krystalle. Dieselben zeigten ganz charakteristisch die Phloroglucinreaktion; es lag also eine Pentose vor. Da keine weitem Krystalle mehr ausgeschieden wurden, so versetzte ich die alkoholische Lösung mit Benzylphenylhydrazin. Der entstandene Niederschlag zeigte

die für Arabinosebenzylphenylhydrazon charakteristischen Krystalle; sie schmolzen nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 171°; ferner gaben sie auch die Phloroglucinreaktion. Es ist demnach der hier vorliegende Zucker Arabinose.

Beim Kochen des Zuckersirups mit Salpetersäure wurde Schleimsäure erhalten; sie zeigte einen Schmelzpunkt von 215°. Der Zuckersirup schloß demnach auch Galaktose in sich.

13. *Taraxacum officinale* (Löwenzahn). Wurzeln. Die alkoholischen Sirupe lieferten keine Krystalle. Dagegen schied sich aus dem 95%igen alkoholischen Extrakt beim Versetzen mit Benzylphenylhydrazin ein Hydrazon aus. Dasselbe schmolz nach mehrmaligem Umkrystallisieren nicht höher als 167—169°. Daraufhin spaltete ich das Hydrazon mit Formaldehyd nach der Vorschrift von Ruff und Ollendorf.<sup>1)</sup> Ich erhielt eine kleine Menge Zuckerkrystalle; dieselben gaben sehr schön die Phloroglucinreaktion. Nachdem ich sie aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert hatte, stellte ich aus ihnen wieder das Benzylphenylhydrazon dar; dasselbe schmolz jetzt bei 171—172°. Es lag also Arabinose vor.

Der Zuckersirup ergab beim Kochen mit Salpetersäure Schleimsäure, die bei 213° schmolz. Es war also auch Galaktose vorhanden.

14. *Mirabilis lalapa* (Wunderblume). Wurzeln. Der Zuckersirup auf Galaktose geprüft ergab ein positives Resultat; die beim Kochen des Sirups mit Salpetersäure erhaltene Schleimsäure schmolz bei 212°.

Die alkoholischen Zuckerlösungen lieferten keine Krystallisation. Daraufhin versetzte ich den ersten Extrakt mit Benzylphenylhydrazin; es trat nach ein paar Stunden eine Ausscheidung ein. Dieselbe schmolz nach dreimaligem Umkrystallisieren bei 171°. Es lag also Arabinose vor. Dies wurde auch noch bewiesen durch die Krystallform und durch die Phloroglucinreaktion.

15. *Anabasis aretioides*. Von dieser Wüstenpolsterpflanze, welche mir Herr Professor C. Schröter gütigst zur

---

<sup>1)</sup> B., Bd. 32, 3235.

Verfügung stellte, wurden die oberirdischen Pflanzenteile auf Hemicellulose untersucht.

Der alkoholische Extrakt, welcher die am leichtesten löslichen Teile des Zuckersirups enthielt, lieferte ziemlich viel Krystalle. Dieselben wurden von der Mutterlauge entfernt und einmal aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Dann untersuchte ich die Krystalle im Polarisationsrohr mit folgendem Resultat:

Eine wässrige Lösung, die in 10 ccm 1,0048 g Substanz enthielt, drehte bei 17° C. im 200 mm-Rohr 60° S. V. nach rechts; demnach ist  $[\alpha]_D = 104,1^\circ$ .

Für Arabinose ist  $[\alpha]_D = 104\text{—}105^\circ$ ; es lag also diese vor. Das dargestellte Arabinosebenzylphenylhydrazon schmolz bei 171—172°.

Der mit Salpetersäure gekochte Zuckersirup lieferte Schleimsäure. Dieselbe schmolz bei 215°. Es war also in der Zuckerlösung neben Arabinose auch Galaktose vorhanden.

#### d) Besprechung der Resultate.

Wie die Versuchsergebnisse zeigen, enthalten alle untersuchten Objekte Hemicellulosen. Diese lieferten bei der Hydrolyse in jedem Falle Galaktose und Arabinose mit Ausnahme von *Asparagus officinalis*, wo keine Galaktose nachgewiesen werden konnte. Der Gehalt an diesen Zuckern war, nach der Menge der erhaltenen Sirupe zu schließen, überall ungefähr gleich groß. Vor allem war gar kein Unterschied zu konstatieren zwischen den Wurzeln, welche keine oder wenig Stärke, und denen, welche sehr viel Stärke enthalten. Im Gegenteil, *Cochlearia armoracea* war sehr reich an Stärke und trotzdem konnte ich aus den Hemicellulosen derselben relativ am meisten Arabinose isolieren. Ebenso enthielten die sehr stärkereichen Wurzeln von *Heracleum sphondylium* beträchtliche Mengen von Galaktose, was aus der reichlichen Quantität Schleimsäure zu schließen war.

Die Frage, ob die Hemicellulosen in den Pflanzenwurzeln als Baustoff oder ausschließlich als Reservestoff dienen, kann selbstverständlich auf Grund meiner Untersuchungen nicht ent-

schieden werden. Um diese Frage zu beantworten, müssen erst einige Wurzelstöcke in verschiedenen Wachstumsstadien systematisch auf den Gehalt an Hemicellulose untersucht werden. Ebenso müßten bei der direkten mikroskopischen Untersuchung die Lösungsbilder in den betreffenden Membranen aufgesucht werden. Es ist wohl zu erwarten, daß die Hemicellulosen in den vegetativen Speicherorganen ebenso die Rolle eines Reservestoffes spielen, wie sie in den Samen den gleichen Zwecken dienen.

d) Zusammenstellung der Pflanzen und Pflanzenteile, in denen Hemicellulosen nachgewiesen wurden.

Familie	Pflanze	Untersucht	Resultat
Pinaceae	Pinus cembra	Samenschalen	Galaktose <sup>1)</sup>
Gramina	Zea Mays	Samen und Fruchtschale	Galaktose und Xylose <sup>2)</sup>
	Triticum sativum	desgl.	Arabinose » » <sup>3)</sup>
	Secale cereale	»	» » » <sup>3)</sup>
	Hordeum sativum	Endosperm d. Samen	» » » <sup>4)</sup>
	Oryza sativa	Korn	» » » <sup>5)</sup>
	Saccharum officinarum	Stengel und Blatt	Galaktose » » <sup>6)</sup>
	» »	Rohr	Arabinose » » <sup>7)</sup>
	Phyllostachis nigra	Pflanze	Xylose <sup>8)</sup>
	Molinia coerulea	Internodien	Glukose, Fruktose, Xylose <sup>9)</sup>
Palmaeae	Phoenix dactylifera	Palmkuchen	Galaktose und Mannose <sup>21)</sup>
	Elaeis guinensis	»	» » » <sup>21)</sup>
	Cocos nucifera	»	» » » <sup>22)</sup>
	Phytelephas macrocarpus	Samen	Mannose <sup>10)</sup>
	Chamerops humilis	»	» <sup>10)</sup>
	Lodoicea Seychellarum	»	» <sup>10)</sup>
	Metroxylon Rumphii	»	Galaktose und Mannose <sup>23)</sup>
	Areca Catechu	»	» » » <sup>23)</sup>
	Oenocarpus Bacaba	»	» » » <sup>23)</sup>
	Astrocaryum vulgare	»	» » » <sup>23)</sup>
Liliaceae	Allium cepa	»	Mannose <sup>10)</sup>
	Allium porrum	Wurzel	Galaktose und Arabinose*)
	Asparagus officinalis	Same	Mannose <sup>10)</sup>
	» »	Wurzel und Rhizom	Arabinose*)
	Ruscus aculeatus	Same	Mannose und Arabinose <sup>1)</sup>

\*) Von mir untersuchte Objekte.

Fortsetzung.

Familie	Pflanze	Untersucht	Resultat
Iridaceae	<i>Iris pseudacorus</i>	Same	Mannose <sup>10)</sup>
	» »	Wurzel und Rhizom	Galaktose und Arabinose*)
Juglandaceae	<i>Juglans regia</i>	Fruchtschalen	» » Xylose <sup>11)</sup>
Betulaceae	<i>Corylus avellana</i>	»	» » » <sup>11)</sup>
	» »	Samen	Galaktose <sup>11)</sup>
Polygonaceae	<i>Rumex acetosa</i>	Wurzeln	Galaktose, Arabinose*)
	<i>Rheum officinale</i>	»	» » *)
Chenopodiaceae	<i>Anabasis aretioïdes</i>	Oberirdische Pflanze	Galaktose und Arabinose*)
Ranunculaceae	<i>Paeonia officinalis</i>	Wurzelstock	Galaktose, Arabinose*)
	» »	Samen	Galaktose, eine Pentose <sup>12)</sup>
Cruciferae	<i>Cochlearia armorata</i>	Wurzelstock	Galaktose, Arabinose*)
Rosaceae	<i>Prunus amygdalus</i>	Samen	» » <sup>11)</sup>
	<i>Alchemilla vulgaris</i>	Wurzeln	» » *)
Leguminosae	<i>Lupinus luteus</i>	Samen	» » <sup>13)</sup>
	» »	Samenschalen	» » <sup>14)</sup>
	» albus	»	» » <sup>1)</sup>
	<i>Lupinus angustifolius</i>	Samen	» » <sup>15)</sup>
	» »	Samenschale	» » <sup>1)</sup>
	<i>Lupinus hirsutus</i>	Samen	» » <sup>13)</sup>
	<i>Soja hispida</i>	»	» » <sup>13)</sup>
	<i>Faba vulgaris</i>	»	» » <sup>16)</sup>
	<i>Pisum sativum</i>	»	» » <sup>16)</sup>
	<i>Vicia sativa</i>	»	» » <sup>16)</sup>
	<i>Phaseolus vulgaris</i>	»	» » <sup>11)</sup>
	» »	Fruchthülse	» » <sup>11)</sup>
	<i>Medicago sativa</i>	Pflanze	» » <sup>18)</sup>
	» »	Wurzel	» » *)
Euphorbiaceae	<i>Ricinus communis</i>	Samen	» » <sup>11)</sup>
Tropaeolaceae	<i>Tropaeolum majus</i>	»	» Xylose ? <sup>12)</sup>
Balsaminaceae	<i>Impatiens balsamina</i>	»	Galaktose <sup>12)</sup>
Sesameae	<i>Sesamum Indicum</i>	Sesamkuchen	Arabinose <sup>17)</sup>

Fortsetzung.

Familie	Pflanze	Untersucht	Resultat
Umbellifereae	<i>Heracleum spondylium</i>	Wurzelstock	Galaktose, Arabinose*)
	<i>Foeniculum officinale</i>	Samen	Mannose <sup>10)</sup>
	<i>Daucus carota</i>	Wurzeln	Galaktose, Arabinose*)
Primulaceae	<i>Lysimachia punctata</i>	Wurzeln u. Rhizome	„ „ *)
Loganiaceae	<i>Strychnos nux vomica</i>	Samen	Mannose <sup>10)</sup>
Rubiaceae	<i>Coffea arabica</i>	„	Mannose, Galaktose <sup>10)</sup>
Cucurbitaceae	<i>Cucurbita pepo</i>	„	Galaktose <sup>11)</sup>
	<i>Helianthus annuus</i>	Samenschale	Galaktose, Xylose <sup>20)</sup>
Compositae	<i>Taraxacum offic.</i>	Wurzelstock	Galaktose, Arabinose*)

Literaturnachweis zu obiger Tabelle.

1. E. Schulze und N. Castro, Ztschr. f. phys. Chem., 1906, Bd. 49, S. 96.
2. E. Schulze, Ztschr. f. phys. Chem., 1893, Bd. 19, S. 38. — Flint und Tollens, Landw. Versuchsstation, 1893, Bd. 42, S. 381. — Grüss, Wochenschrift für Brauer, 1895, S. 1257.
3. E. Schulze, Ztschr. f. phys. Chem., 1892, Bd. 16, S. 387.
4. Grüss, w. o., Nr. 2. — E. Schulze und Steiger, B., 1890, Bd. 23, S. 2579 und 3110.
5. Grüss, w. o., Nr. 2.
6. Prinsen und Geerligs, Arch. Java-Sinkes-Ind., 1906, Nr. 7.
7. Browne, J. Amer. chem. Soc., 1904, 26, S. 1221.
8. Okamura, Landw. Versuchsst., 1895, Bd. 45, S. 457.
9. Schulze und N. Castro, Ztschr. f. phys. Chem., 1903, Bd. 39, S. 318.
10. Reiss, Landw. Jahrbuch, 1889, Bd. 18, S. 707.
11. E. Schulze und Godet, Ztschr. f. phys. Chem., 1909, Bd. 61, S. 279.
12. E. Winterstein, Ztschr. f. phys. Chem., Bd. 17, S. 353.
13. E. Schulze, Steiger und Maxwell, Ztschr. f. phys. Chem., 1889, Bd. 14, S. 227.
14. N. Castoro, Ztschr. f. phys. Chem., Bd. 52, S. 521.
15. E. Schulze, w. o., Nr. 2.
16. E. Schulze, w. o., Nr. 13. — E. Schulze, Ztschr. f. phys. Chem., 1892, Bd. 16, S. 336 und Bd. 17, S. 193. — Maxwell, Landw. Versuchsst., 1889, Bd. 36, S. 15.
17. E. Schulze, w. o., Nr. 2.
18. E. Schulze und Steiger, Landw. Versuchsst., 1889, Bd. 36, S. 9.
19. Reiss, w. o., Nr. 10. — E. Schulze, w. o., Nr. 13.
20. S. Frankfurt, Landw. Versuchsst., Bd. 43, S. 143.
21. E. Schulze, w. o., Nr. 13. — Reiss, w. o., Nr. 10.
22. Maxwell, Amer. Journal, 1890, Bd. 12, S. 51. — E. Schulze, w. o., Nr. 13.
23. Lienard, Compt. rend., 1902, Bd. 135, S. 593.

## Abriß des Lebens- und Bildungsganges.

Ich, Anton Stieger, wurde geboren am 26. November 1887 in Zuzwil (Kt. St. Gallen), erhielt dort den ersten Unterricht und beendete die Primarschule in Ganter Schwil (Kt. St. Gallen), wohin meine Eltern 1896 übersiedelt waren. Vom Frühling 1901 bis Frühling 1903 besuchte ich die Realschule in Bütschwil und hierauf die fünf Klassen der technischen Abteilung der Kantonsschule St. Gallen. Nach bestandenen Maturitätsexamen im Herbst 1907 trat ich in den ersten Kurs der jetzigen IX. Abteilung der eidgenössischen technischen Hochschule. 1910 erhielt ich das Diplom als Fachlehrer der Naturwissenschaften. Während der drei folgenden Semester führte ich im agrikulturchemischen Laboratorium der eidgenössischen technischen Hochschule vorliegende Arbeit aus.

---