

Zum Schluss führe ich auch noch die spec. Gew. und die fractionirte Destillation zweier künstlicher Gemische von Dimethylanilin und Anilin an:

Das Dimethylanilin hatte das spec. Gew. 0.9645	} bei 15°.
Das Anilin - - - - - 1.0260	

Nun gaben

75 pCt. Dimethylanilin und	} das spec. Gew. 0,9852 und 85 pCt. destil-
25 - Anilin	
50 pCt. Dimethylanilin und	} das spec. Gew. 0.9942 und 90 pCt. destil-
50 - Anilin	

Offenbach a. M., den 20. Januar 1877.

56. Ernst Schulze und J. Barbieri: Ueber das Vorkommen eines Glutaminsäure-Amides in den Kürbiskeimlingen.

(Eingegangen am 3. Februar.)

Es ist eine schon seit langer Zeit bekannte Thatsache, dass viele Keimpflanzen Asparagin enthalten. Die bezüglichlichen Beobachtungen sind in neuester Zeit besonders durch Pfeffer ¹⁾ mit Hilfe einer zum mikrochemischen Nachweis des genannten Stoffs geeigneten Methode erweitert worden. Auch hat man den Asparagin-Gehalt einiger Keimpflanzen nach einem von Sachse vorgeschlagenen Verfahren ²⁾ quantitativ bestimmt. Bei Ausführung dieses Verfahrens kocht man die asparaginhaltigen Pflanzenextrakte mit HCl, zerlegt auf solche Weise das Asparagin in Asparaginsäure und Ammoniak und berechnet aus der Menge des gebildeten NH₄Cl die vorhanden gewesene Asparagin-Quantität.

Natürlich kann diese Methode nur dann richtige Zahlen liefern, wenn nicht neben Asparagin andere Amide vorhanden sind, welche gleichfalls beim Kochen mit HCl Ammoniak liefern. Einige Beobachtungen deuten darauf hin, dass in der That in manchen Keimpflanzen solche Körper vorkommen. So fanden z. B. Sabanin und Laskowsky ³⁾, dass in einem Extrakt aus Kürbiskeimlingen beim Kochen mit HCl eine nicht unbedeutende Menge von Ammoniaksalz sich bildete, dass es aber nicht möglich war, aus diesem Extrakte Asparagin abzuscheiden; und auch Pfeffer vermochte in Kürbiskeimlingen kein Asparagin nachzuweisen.

Diese Angaben brachten uns auf den Gedanken zu prüfen, ob hier vielleicht statt des Asparagins ein homologer Körper, z. B. ein

¹⁾ Jahrbücher f. wissenschaftl. Botanik, Bd. 8, S. 429.

²⁾ Landwirthsch. Versuchstationen, Bd. 16, S. 61.

³⁾ Ebendasselbst, Bd. 18, S. 405.

Amid der Glutaminsäure sich vorfand. Wenn letzteres der Fall war, so musste sich aus einem mit HCl gekochten Extrakte aus Kürbiskeimlingen Glutaminsäure abscheiden lassen. Dies gelang in der That ohne grosse Schwierigkeit.

Wir verfahren in folgender Weise. Die fein zerriebenen Keimpflanzen wurden mit einem Gemisch aus gleichen Theilen Wasser und Weingeist extrahirt, der Extrakt bis zur Verflüchtigung des Weingeists eingedampft und dann mit Bleiessig ausgefällt. Das Filtrat vom Bleiniederschlag wurde mehrere Stunden mit HCl gekocht. Dann versetzten wir mit Bleizuckerlösung im Ueberschuss, filtrirten das ausgeschiedene Chlorblei ab, dampften das Filtrat auf ein geringes Volumen ein und vermischten es darauf mit einem grossen Ueberschuss von Alkohol. Es schied sich ein Niederschlag von Bleisalzen aus, welcher abfiltrirt und mit H_2S zerlegt wurde. Aus dem Filtrat vom PbS entfernten wir die vorhandene HCl durch Ag_2O und verdunsteten auf ein geringes Volumen. Nach dem Erkalten schied sich Glutaminsäure in Krystallkrusten oder in Form eines Krystallmehls aus. Beim Umkrystallisiren erhielten wir die für Glutaminsäure so charakteristischen glänzenden Tetraëder.

Die Analyse der durch Umkrystallisiren gereinigten Krystalle gab folgende Resultate:

	Gefunden.	Glutaminsäure = $C_5H_9NO_4$ verlangt.
C	40.53 pCt.,	40.81 pCt.,
H	6.71 -	6.12 -
N	9.39 -	9.52 -
O	— -	43.55 -

Die Säure zeigte in ihren Eigenschaften vollständige Uebereinstimmung mit der von uns aus Runkelrüben dargestellten Glutaminsäure.¹⁾ An ihrer Identität mit Glutaminsäure ist daher nicht zu zweifeln.

Was die Quantität des Vorkommens betrifft, so erhielten wir aus Kürbiskeimlingen, welche 16 Tage bei Lichtabschluss vegetirt hatten, pro 100 Grm. Trockensubstanz ungefähr 1.75 Grm. Glutaminsäure. Die Abscheidung der Säure gelang nicht, wenn nicht die Extrakte zuvor mit HCl gekocht worden waren. Aus diesem Verhalten und aus der in den Extrakten beim Kochen mit HCl stattfindenden Bildung eines Ammoniaksalzes ist zu schliessen, dass die Glutaminsäure in den Keimpflanzen als Amid vorhanden war. Das Wahrscheinlichste ist wohl, dass Glutamin = $C_5H_8NO_3NH_2$ sich vorfand.²⁾

¹⁾ Diese Ber. X, S. 85.

²⁾ Wahrscheinlich ist dieser Körper in Wasser sehr leicht löslich; eine directe Abscheidung desselben aus den Extrakten durch Krystallisation gelangt daher nicht.

Wenn man annimmt, dass die gesammte Ammoniakmenge, welche beim Kochen der Extrakte mit HCl sich bildete, aus Glutamin entstanden ist, so würden die 16tägigen Keimlinge in der Trockensubstanz 3.83 pCt. Glutamin (entsprechend 3.86 pCt. Glutaminsäure) enthalten haben. Dass die Glutaminsäuremenge, welche wir zur Abscheidung bringen konnten, viel geringer war, kann nicht als ein Beweis gegen die obige Annahme angesehen werden; denn eine vollständige Gewinnung der in den Extrakten vorhandenen Glutaminsäure ist wohl schon deshalb nicht möglich, weil wahrscheinlich das glutaminsaure Blei aus der wässrigen Lösung durch den Weingeist nicht vollständig ausgefällt wird.

Die ungekeimten Kürbissamen enthalten kein Glutamin, sondern dieser Körper bildet sich erst während der Keimung.

Nach den Untersuchungen Pfeffer's kann es keinem Zweifel unterliegen, dass das Asparagin während der Keimung aus Eiweissstoffen entsteht und in den Keimpflanzen später wieder zu Eiweiss regenerirt wird — dass es also die Translocation der Eiweissstoffe in den Keimpflanzen vermittelt. Es ist wohl anzunehmen, dass Glutamin die gleiche Rolle zu spielen vermag. Auch ist es vielleicht nicht unwahrscheinlich, dass dieser letztere Körper, ausser in den Kürbiskeimlingen, auch noch in anderen Pflanzenkeimlingen statt des Asparagins oder neben demselben auftritt.

Zürich, agriculturalchemisches Laboratorium des Polytechnicums.

57. Ferd. Tiemann u. Nagajosi Nagai: Ueber Alphahomovanillinsäure, Alphahomoprotocatechusäure und Abkömmlinge derselben.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCXII.)

Vorgetragen in der Sitzung vom 15. Januar von Hrn. Tiemann.

Vor einiger Zeit haben wir¹⁾ nachgewiesen, dass Acetvanillinsäure und Acetvanillin entstehen, wenn man Acetegenol in verdünnter Essigsäure vertheilt und die so erhaltene Emulsion mit Kaliumpermanganat oxydirt. In der letzten Mittheilung über diesen Gegenstand haben wir angeführt, dass bei der Oxydation des Acetegenols unter gewissen Umständen ausser den beiden genannten eine von denselben durchaus verschiedene dritte Verbindung gebildet wird. Es ist uns gelungen, die chemische Natur der letzteren Substanz, sowie die Bedingungen ihrer Bildungsweise durch die im Nachstehenden beschriebenen Versuche näher festzustellen. Das Aceteu-

¹⁾ Diese Berichte IX, 52 und 419.