

Seitdem wir fanden, dass unsere ältere Aurinformel nicht richtig ist, und seine Bildung daher nicht durch die von uns gegebene Gleichung ausgedrückt wird, haben wir mehrere Versuche angestellt, um die Reaction aufzuklären. Wir haben jetzt schon einige interessante Resultate erhalten, welche wir aber erst weiter ausarbeiten wollen, ehe wir sie veröffentlichen.

173. E. Schulze u. J. Barbieri: Asparaginsäure und Tyrosin aus Kürbiskeimlingen.

(Eingegangen am 1. April; verl. in d. Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wir haben früher nachgewiesen,¹⁾ dass aus den Kürbiskeimlingen Glutaminsäure abgeschieden werden kann. Sie findet sich im Saft der Keimlinge höchst wahrscheinlich als Amid (Glutamin) vor. Diese Verbindung, welche ohne Zweifel ein Produkt der während der Keimung erfolgenden Eiweisszersetzung ist, lässt sich nicht durch Krystallisation gewinnen, weil sie vermuthlich zu leicht löslich in Wasser ist; sie zerfällt aber beim Erhitzen der Keimpflanzen-Extrakte mit HCl in Ammoniak und Glutaminsäure und letztere lässt sich nach dem von uns mitgetheilten Verfahren ohne Schwierigkeit zur Abscheidung bringen.

Bei Fortsetzung der Untersuchung haben wir neben Glutaminsäure auch ein wenig Asparaginsäure aus den Extrakten gewonnen. Als die beim Umkrystallisiren der rohen Glutaminsäure erhaltene Mutterlauge (nachdem sie mit etwas Wasser verdünnt war) mit kohlen-saurem Kupfer gesättigt und dann eingedampft wurde, schied sich während des Eindampfens zunächst etwas glutaminsaures Kupfer aus; das Filtrat lieferte nach dem Erkalten ein Salz, welches das Aussehen des asparaginsauren Kupfers besass. Da es vermuthlich noch durch glutaminsaures Kupfer verunreinigt war, so zersetzten wir es durch H_2S , sättigten die Lösung der freien Säure wieder in der Hitze mit kohlen-saurem Kupfer und liessen rasch erkalten. Es schied sich wieder ein dem asparaginsaurem Kupfer vollkommen gleichendes Salz in feinen, hellblauen Nadeln aus.²⁾ Dasselbe gab 23.10 pCt. Cu (während die Formel des asparaginsauren Kupfers = $C_4H_5CuNO_4 + 4\frac{1}{2} aq.$ 23, 02 pCt. Cu verlangt). Die daraus abgeschiedene Säure zeigte den Habitus der Asparaginsäure; sie krystallisirte in sehr feinen, weissen Blättchen. Eine Stickstoffbestimmung ergab 10.37 pCt. N (die Formel $C_4H_7NO_4$ verlangt 10.53 pCt.).

Auch der analytische Befund entspricht also der Annahme, dass die fragliche Säure Asparaginsäure war. Vermuthlich fand sich die-

¹⁾ Diese Berichte X, 199.

²⁾ Während das beigemengte glutaminsaure Kupfer gelöst blieb.

selbe, ebenso wie die Glutaminsäure, in den Keimlingen ursprünglich als Amid, d. h. als Asparagin, vor. Ihre Menge war aber nur eine sehr geringe; 400 Gr. trockne Keimlinge lieferten uns nur etwa 0.5 Gr. asparaginsaures Kupfer.

Ferner haben wir auch Tyrosin in den Kürbiskeimlingen aufgefunden. Zur Abscheidung desselben verfahren wir in folgender Weise. Frische Keimlinge (welche 2—3 Wochen alt waren) wurden zerrieben, der Saft durch Auslaugen mit kaltem Wasser und Abpressen gewonnen, das Extrakt zur Entfernung des Albumins rasch aufgeköcht, auf ein geringes Volumen eingedunstet und mit Weingeist gefällt. Der so entstandene Niederschlag wurde beseitigt, das alkoholische Filtrat bis zum dünnen Syrup verdunstet und zur Krystallisation hingestellt. Nach einigen Tagen hatte sich eine geringe Menge einer in Wasser schwer löslichen Substanz in kleinen, warzenförmigen Aggregaten ausgeschieden. Sie wurde auf einem kleinen Filter gesammelt, durch Absaugen mittelst der Wasserluftpumpe und Abpressen zwischen Fliesspapier von der Mutterlauge befreit und aus Wasser umkrystallisirt. Bei näherer Untersuchung erwies sich dieser Körper als Tyrosin.

Beim ersten Umkrystallisiren aus Wasser erhielten wir ihn in kleinen Warzen oder kugligen Aggregaten, welche unter dem Mikroskop radial gestreift erschienen. Wurden dieselben aus ammoniakalischem Weingeist umkrystallisirt,¹⁾ so verwandelten sie sich in feine, weisse Nadeln, welche (wie die mikroskopische Untersuchung zeigte), meist zu Büscheln vereinigt waren und in ihrem Aussehen vollständig dem reinen Tyrosin glichen. Sie lösten sich sehr schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser; in Ammoniak waren sie leicht löslich.

Sehr charakteristisch für Tyrosin sind bekanntlich die von Hoffmann (oder L. Meyer) und von Piria angegebenen Reactionen. Erhitzt man eine Tyrosinlösung mit Quecksilbernitrat, welches etwas salpetrige Säure enthält, so wird sie tief rosenroth; beim Erkalten scheidet sich ein rothbrauner Niederschlag aus. Wird Tyrosin mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure $\frac{1}{2}$ Stunde lang auf 50° erhitzt, die Lösung mit Wasser verdünnt und mit BaCO₃ gesättigt, so giebt das Filtrat auf Zusatz von sehr verdünnter Eisenchloridlösung eine schön violette Färbung. Der aus Kürbiskeimlingen gewonnene Körper gab beide Reactionen (und zwar ebenso intensiv, wie ein zum Vergleich benutztes reines Tyrosinpräparat anderer Herkunft). Er gab ferner auch die Scherer'sche Reaction;²⁾ seine Identität mit Tyrosin kann daher als zweifellos betrachtet werden.

¹⁾ Dieses Verfahren ist vor Kurzem von F. Hofmeister (Ann. Chem. Pharm. Bd. 189, S. 16, Anmerkung) zur Reinigung des Tyrosins empfohlen worden.

²⁾ Man vergleiche Hoppe-Seyler, physiologisch- und pathologisch-chemische Analyse, S. 166.

Von den stickstoffhaltigen Körpern, welche man als die nächsten krystallisirbaren Spaltungsprodukte der Eiweisssubstanzen ansieht, sind jetzt also drei in den Kürbiskeimlingen nachgewiesen worden.¹⁾ Die Eiweisszersetzung in keimenden Kürbissamen scheint demnach chemisch mit derjenigen zusammenzufallen, welche die Eiweissstoffe unter dem Einfluss von Säuren etc. ausserhalb des Organismus erleiden. Das Gleiche gilt nach den Untersuchungen von v. Gorup-Besanez²⁾ auch für den Eiweisszerfall in Wickenkeimlingen.

Bemerkenswerth ist die ungleiche Menge, in welcher die einzelnen Zersetzungsprodukte in den Kürbiskeimlingen auftreten. Während man aus den letzteren eine beträchtliche Menge von Glutaminsäure darstellen kann,³⁾ erhält man nur sehr wenig Asparaginsäure; auch Tyrosin findet sich nur sehr spärlich vor. Was die Gründe anbetrifft, welche wahrscheinlich diese Erscheinung bedingen, so verweisen wir auf eine kurze Mittheilung, welche in der letzten Correspondenz aus Zürich⁴⁾ enthalten ist, sowie auf eine ausführliche Abhandlung über die Eiweisszersetzung in Keimpflanzen, welche in nächster Zeit in den landwirthschaftlichen Jahrbüchern zur Veröffentlichung gelangen wird.

Zürich, agrikulturchem. Laboratorium des Polytechnikums.

174. H. Gilm: Die Flammenreaction der Borsäure als Vorlesungs-Versuch.

(Eingegangen am 1. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die gewöhnliche Methode freie Borsäure durch die grüne Färbung der Weingeistflamme nachzuweisen, giebt wegen der Aetherificirung des Alkohols stets eine leuchtende, nur am Rande grün gefärbte Flamme; selbst dann noch, wenn man die Dämpfe des Borsäureäthers aus einer verticalen Röhre ausströmen und brennen lässt.

Man erhält aber eine gleichmässig gefärbte, prachtvoll grüne Flamme, wenn man nach Art eines Bunsen'schen Gasbrenners die Borsäureätherdämpfe durch ein engeres Röhrchen in ein weiteres ver-

¹⁾ Leucin haben wir bis jetzt nicht auffinden können. Indessen giebt dieses negative Resultat nicht das Recht, die Abwesenheit des genannten Stoffes zu behaupten. Wenn Leucin in einem Pflanzenextrakt nur in geringer Menge vorhanden ist, so wird es sich in der Regel gar nicht nachweisen lassen.

²⁾ Diese Berichte X, 780.

³⁾ Man vergleiche unsere frühere Mittheilung.

⁴⁾ Diese Berichte XI, 520. Ein Satz dieser Mittheilung ist leider durch Verstellung einiger Zeilen schwer verständlich geworden. Er sollte lauten: „Der Vortragende macht darauf aufmerksam, dass vielleicht manche dieser Eiweisszersetzungsprodukte in den Keimpflanzen rasch zu Eiweiss regenerirt werden und sich deshalb nur in so geringer Menge anzuhäufen vermögen, dass ihr Nachweis auf Schwierigkeiten stösst.“ Der Rest des Satzes sollte dann in Klammern folgen.