

In den grösseren Krystallen kommt bisweilen die Fläche $\bar{b}c(0\bar{1}1)$ vor, deren Flächen resp. Normalwinkel doch nicht genau gemessen werden konnten.

Die Bildung eines sauren Esters bei Verseifung eines substituirten Malonsäureesters mit einem geringen Ueberschuss von Kalihydrat habe ich schon früher einmal beobachtet. Ich erhielt nämlich aus dem Ester der Isopropyläthylntricarbonsäure¹⁾ eine Verbindung $C_{10}H_{16}O_6$, welche bei ungefähr 90° schmolz und sich als der zweifach saure Ester dieser Säure erwies.

Helsingfors, Universitätslaboratorium.

605. Edmund O. von Lippmann: Ueber das Vorkommen von Leucin und Tyrosin in der Rübenmelasse.

(Eingegangen am 4. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einiger Zeit habe ich in einer kleinen Notiz das Vorkommen einer einbasischen Säure $C_5H_7NO_3$ in der Melasse erwähnt, welche ich mit der von Schützenberger²⁾ bei der Zersetzung des Albumins durch Barythydrat erhaltenen Glutaminsäure, sowie vermuthlich mit der von Haitinger³⁾ durch Erhitzen von Glutaminsäure gewonnenen Pyroglutaminsäure, identisch fand. Am Schlusse jener Arbeit heisst es: »Es lag hiernach nahe, zu vermuthen, dass die Glutaminsäure aus den Eiweissstoffen der Rübe erst während der Fabrikation in Folge der fortgesetzten Einwirkung des Aetzkalkes und der Alkalien entstanden sei; dass auf diese Weise das Auftreten nicht unerheblicher Mengen Asparaginsäure, Glutaminsäure und anderer stickstoffhaltiger Körper in der Melasse sich am besten erklären lasse, hat mir schon seit langem wahrscheinlich geschienen.« Obwohl nämlich schon die Rüben selbst oft sehr beträchtliche Mengen Asparagin und Glutamin enthalten, die bei der Scheidung der Säfte in Ammoniak und die betreffenden Säuren zerfallen, so glaube ich doch, dass hierin nicht die alleinige Quelle des Auftretens dieser Säuren in der Melasse zu suchen ist, und sehe mich hierin durch den Umstand bestärkt, dass nicht nur diese beiden Säuren, sondern auch noch andere charakteristische und

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2621.

²⁾ Annales de Chimie V, 16, 289.

³⁾ Wiener Monatshefte 3, 228.

wohlbekannte Abbauprodukte des Albumins in der Melasse vorkommen, so dass derartige Stoffe vermuthlich den grössten Theil der noch nicht näher bekannten stickstoffhaltigen Bestandtheile derselben bilden. Zu dieser Mittheilung seien zunächst nur zwei dieser Substanzen erwähnt, das Leucin und das Tyrosin, deren Isolirung mir bereits vor längerer Zeit gelungen ist.

Das Rohmaterial zu dieser Untersuchung erhielt ich zu Ende der Campagne aus einer Fabrik, die Melasse nach dem Elutionsverfahren entzuckerte, und in deren zur Auslaugung des Zuckerkalkes dienendem Alkohol Ammoniak in bedeutender Menge angehäuft war, wie dies im Laufe der Arbeit häufig vorzukommen pflegt. Eine grössere Menge der alkoholischen Abfallauge war behufs Anstellung eines Versuches, auf dessen Zweck hier nicht weiter einzugehen sein wird, mit Schwefelsäure neutralisirt und sodann einige Zeit stehen gelassen worden, wobei ein ziemlich kompakter Niederschlag entstand. Die überstehende Lauge hatte man abgezogen, entgeistet und hierauf stark eingedampft; sie stellte eine dicke, trübe, dunkel gefärbte Masse dar, aus der sich auch bei längerem Stehen in der Kälte nichts mehr ausschied. Behufs näherer Erforschung wurde dieselbe zunächst wieder in viel heissem Wasser gelöst und, da sie sauer reagirte, mit Bleizucker vorsichtig neutralisirt; es bildeten sich starke Niederschläge, die man ohne Schwierigkeit abfiltriren und auswaschen konnte, deren Untersuchung indess nichts Neues ergab. Die Lösung, die, mit Schwefelwasserstoff geprüft, nur wenig Schwefelblei zeigte, wurde abermals stark eingedampft und die dickflüssige Masse in einen starken Ueberschuss hochprocentigen Alkohols eingetragen; sofort schied sich eine grosse Menge eines gummösen, zähen Niederschlages aus, der sich durch Erwärmen der Lösung noch vermehrte. Nach einiger Zeit wurde die Flüssigkeit abgegossen und der Niederschlag noch mehrmals mit neuen Mengen heissen, starken Alkohols digerirt, und schliesslich am Rückflusskühler ausgekocht. Derselbe wurde hierbei noch zäher und klebriger; er erwies sich in Wasser löslich, wurde aus der concentrirten Lösung durch Bleiessig theilweise gefällt und schied aus Fehling'scher Lösung einen dunklen, schleimigen Niederschlag ab, enthielt also wahrscheinlich hauptsächlich Dextran, die von Scheibler in seiner klassischen Arbeit über die plasmatischen Stoffe der Zuckerrübe entdeckte Gummiart.

Die alkoholischen Lösungen, deren Volum ein sehr bedeutendes war, wurden successive vereinigt und abgedampft; es hinterblieb ein ziemlich heller Syrup, der in siedendem Wasser vollkommen löslich war, mit Bleiessig tropfenweise versetzt eine nicht unbedeutende Fällung ergab, und hierauf durch Kochen mit Knochenkohle, obwohl unter erheblichem Materialverlust, fast völlig entfärbt werden konnte. Das stark eingedickte Filtrat, welches beim Stehen wieder nach-

dunkelte, schied nach einiger Zeit Krystalle ab; als deren Menge nicht weiter zunahm, wurde die Mutterlauge abgegossen und noch weiter concentrirt, worauf sich nach mehreren Wochen eine zweite Krystallisation bildete. Beide wurden durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt und schliesslich die Substanzen in farblosen Nadeln resp. Blättchen erhalten; die erste Krystallisation erwies sich als Tyrosin, die zweite als ein Gemenge von Tyrosin und Leucin, aus welchem dieses, das in Alkohol beträchtlich löslicher ist, leicht abgeschieden werden konnte.

Das Leucin bildete weisse Blättchen, die bei 168° (uncorr.) schmolzen, theilweise sublimirten, in kaltem Wasser und Alkohol nur wenig, in heissem aber bedeutend löslicher waren, und das specifische Gewicht 1.282 zeigten. Die Analyse ergab: Gefunden 54.75 pCt. C, 10.10 pCt. H, 10.48 pCt. N, 24.67 pCt. O; für $C_6H_{13}NO_2$ berechnet sich 54.96 pCt. C, 9.93 pCt. H, 10.69 pCt. N, 24.42 pCt. O. Die Scherer'sche Reaction: Erwärmung des farblosen Rückstandes, der beim Verdampfen mit etwas Salpetersäure auf dem Platinbleche entsteht, unter Zusatz von wenig Natronlauge, wobei sich die Substanz unter Gelbfärbung zu einem kugligen, das Blech nicht benetzenden Tropfen zusammenzieht, zeigte sich in vollkommener Weise; desgleichen schieden sich beim Erkalten der mit Kupferoxydhydrat gekochten wässerigen Lösung die charakteristischen hellblauen Schüppchen der Kupferverbindung $(C_6H_{12}NO_2)_2Cu$ ab. In Salzsäure löst sich Leucin mit Leichtigkeit auf, und wird aus der concentrirten Lösung durch Zusatz von Platinchlorid in Form eines gelben krystallinischen Doppelsalzes gefällt, welches schon Gorup-Besanez¹⁾ beobachtet, aber nicht analysirt hat; die Zusammensetzung desselben ist $2(C_6H_{13}NO_2 \cdot HCl) \cdot PtCl_4$, wofür sich Pt = 29.04 pCt. berechnet, während 28.96 pCt. gefunden wurde.

Das Tyrosin krystallisirte in schönen glänzenden Nadeln, deren Analyse 59.60 pCt. C, 6.25 pCt. H, 7.44 pCt. N und 26.71 pCt. O ergab, während die Formel $C_9H_{11}NO_3$ 59.67 pCt. C, 6.08 pCt. H, 7.73 pCt. N und 26.52 pCt. O erfordert. Der Schmelzpunkt lag bei 235° (uncorr.), das specifische Gewicht betrug 1.456²⁾. Die Löslichkeit in kaltem Wasser und Alkohol ist gering, die in heissem bedeutend grösser; zu bemerken ist übrigens, dass das Volum der alkoholischen Laugen, aus denen das Tyrosin und Leucin gewonnen wurden, weitaus kleiner war, als es sich dem Löslichkeits-Verhältniss der reinen Substanzen gemäss berechnet, so dass deren erhebliche Löslichkeit entweder durch Gegenwart anderer Substanzen, oder

¹⁾ Diese Berichte VII, 147.

²⁾ Nach Bestimmungen des Herrn Siber, Chemiker der hiesigen Raffinerie.

durch chemische Verbindung (mit organischen Säuren?) bedingt gewesen sein muss. Die charakteristischen Reaktionen des Tyrosins, Rothfärbung des durch Quecksilbernitrat erzeugten Niederschlages beim Aufkochen mit verdünnter rauchender Salpetersäure, und das Entstehen des unlöslichen blauen Kupfersalzes $(C_9H_{10}NO_3)_2 \cdot Cu$ beim Kochen mit Kupferoxydhydrat, zeigten sich scharf; durch Fällen der salzsauren Lösung mit Platinchlorid entstanden broncefarbige Krystalle eines Doppelsalzes, dessen Analyse 25.12 pCt. Pt ergab, während die Formel $(C_9H_{11}NO_3 \cdot HCl)_2PtCl_4$ einen Gehalt von 25.27 pCt. Pt verlangt.

Nachdem nun das Vorkommen des Tyrosins und Leucins in der Melasse festgestellt war, — dieselben wurden zweifellos aus dem Saccharat durch den ammoniakalischen Alkohol, in dem sie ziemlich leicht löslich sind, ausgewaschen, — schien es von nicht geringem Interesse, deren optisches Verhalten zu prüfen, da wir durch Mauthner das thierische Tyrosin und das Leucin aus Casein als optisch aktive Körper kennen. Herr Geheimrath Professor Landolt hatte die grosse Güte, die beiden Substanzen in dieser Hinsicht zu untersuchen, und mir die Resultate zur Verfügung zu stellen, wofür ich demselben zu ganz besonderem Danke verpflichtet bin. Professor Landolt theilt mir mit: »Bei den folgenden Angaben bedeutet c die Anzahl Gramme aktiver Substanz in 100 ccm Lösung, und t die Temperatur der Lösung während der Bestimmung des Drehungswinkels; die Substanzen wurden vor dem Versuch unter dem Exsiccator entwässert. 1. Tyrosin, gelöst in Salzsäure von 21 pCt. HCl, ergab bei $c = 3.9203$ und $t = 20^0$, $\alpha_D = -8.07^0$; Mauthner¹⁾ hat für thierisches Tyrosin in Salzsäure von 21 pCt. HCl gelöst, für $c = 4.51$ und $t = 16.2^0$, beobachtet: $\alpha_D = -7.98^0$. 2. Leucin, gelöst in Natronlauge mit 4 pCt. NaOH, ergab bei $c = 2.371$ und $t = 20^0$, $\alpha_D = +8.05$; Mauthner²⁾ fand für Leucin aus Casein, gelöst in Salzsäure von 10 pCt. HCl, bei $c = 6.4$, $\alpha_D = +17.54^0$, und gelöst in Kalilauge bei $c = 5.6$, $\alpha_D = +6.63^0$. Die Werthe stimmen also mit den bereits vorhandenen Angaben gut überein.«

Es ist also hiernach unzweifelhaft, dass das Leucin und Tyrosin der Melasse mit den gleichen Körpern thierischen Ursprunges vollkommen identisch sind; es ist dies um so interessanter, als Schulze und Bosshard³⁾ bei der Zersetzung des Conglutins, des Eiweisskörpers der Lupinensamen, mit Salzsäure, zwar auch ein in salzsaurer Lösung rechtsdrehendes Leucin und linksdrehendes Tyrosin erhielten, und mit Mauthner übereinstimmende Rotationen beobachteten, da-

1) Wiener Monatshefte 1882, 343.

2) Zeitschr. für phys. Chem. 7, 222.

3) Diese Berichte XVII, 1610.

gegen bei Zersetzung desselben Conglutins mit Barythydrat, optisch inaktives Leucin und Tyrosin entstehen sahen, während es doch ganz unzweifelhaft scheint, dass diese Körper auch aus den Eiweissstoffen der Rübe nur durch Einwirkung von Kalkhydrat oder Aetzalkali entstanden sein können. Es wäre nun zwar der Einwand möglich, dass die betreffenden Substanzen schon in der Rübe selbst enthalten gewesen seien; hierfür liegen jedoch bisher nicht nur keinerlei Beweise oder auch nur Anzeichen vor, sondern es spricht auch, was die optische Aktivität betrifft, ein anderer Umstand dagegen, den ich trotz der diesbezüglichen sehr unvollkommenen Beobachtungen nicht unerwähnt lassen möchte.

Wie ich nämlich bereits vor mehreren Jahren fand, enthalten auch die bleichen Schösslinge, welche beim sogenannten »Auswachsen« der Rüben in den Mieten entstehen, und besonders bei feuchtwarmem Wetter oft beträchtliche Länge erreichen, jene charakteristischen Abbauprodukte der Albuminate, deren Entstehen beim Keimen von Pflanzen im Dunkeln schon mehrfach (von Gorup-Besanez, Schulze und Barbieri, u. A.) nachgewiesen worden sind; dieselben lassen sich, wenn man eine grössere Menge solcher Schösslinge, und zwar möglichst bleicher, weissgelber, frisch in Arbeit nimmt, meist ohne Schwierigkeit isoliren. Man zerquetscht die Schösslinge parthieenweise in einer Reibschale mit schwerem Stengel, presst unter geringem Wasserzusatz ab, kocht den Saft auf, um das Eiweiss zu coaguliren, und fällt das Filtrat mit viel starkem Alkohol; der Niederschlag enthält Asparagin, das aber oft wegen Anwesenheit gummöser Substanzen nicht direkt krystallisirt, dagegen nach dem Kochen mit Salzsäure als Asparaginsäure nachgewiesen werden kann. Aus dem Filtrat krystallisirt noch Asparagin aus, sodann Tyrosin, zuletzt Leucin, und zwar in wechselnden, jedoch denen des Asparagins gegenüber immer geringen Mengen; aus dem Rest der Lösung kann man noch durch Kochen mit Salzsäure Glutaminsäure, und aus der letzten Mutterlauge häufig auch noch Asparaginsäure erhalten, wenigstens in Form des Kupfersalzes. Von den früher auf diese Weise dargestellten Substanzen war ich nur mehr in der Lage, das Tyrosin auf optische Aktivität zu untersuchen, konnte aber leider nur einen einzigen Versuch machen, da die ohnehin geringe Menge des Körpers hierbei durch einen Unfall verloren ging. Hierbei ergab sich überraschender Weise Rechtsdrehung, und zwar betrug in einer Lösung der Concentration 1.5068, in Salzsäure von 25 pCt., $\alpha_D = + 6.85^0$; so unzuverlässig auch diese Zahl noch sein mag, so zeigt sie doch, dass es, wie schon Lewkowitsch¹⁾ vermuthete, und es auch der Analogie nach wahrscheinlich ist, zwei Tyrosine von verschiedenem Drehungsvermögen

¹⁾ Diese Berichte XVII, 1440.

giebt. Die weitere Erforschung dieser Verhältnisse, die hoffentlich von recht vielen Seiten in Angriff genommen werden wird, muss zeigen, ob das Auftreten dieses rechtsdrehenden Tyrosins in den Rüben, ein regelmässiges, oder etwa nur ein so vereinzelt wie das der von Scheibler entdeckten rechtsdrehenden Arabinsäure ist, und ob dasselbe vielleicht auch von weiteren Substanzen von anderer, als der bereits bekannten Rotation begleitet ist. Da Tyrosin und Leucin, theils einzeln, theils zusammen, in thierischen Organen und Secreten, in Raupen, Krebsen, Spinnen und Käfern, ferner in Kürbis- und Wicken-Keimen, sowie in der Hefe ¹⁾ und den Kartoffeln ²⁾ vorkommen, endlich auch als Abbauprodukte der Albumin-, Leim- und Korn-Substanzen bei der Fäulnis, sowie beim Kochen resp. Schmelzen derselben mit Schwefelsäure, Salzsäure, Zinnchlorür, Aetzkali, Barythydrat, etc. entstehen, so wäre ein Vergleich der, auf so verschiedenen Wegen gewonnenen Substanzen, namentlich in optischer Beziehung, von grossem Interesse. Das von Hüfner ³⁾ aus α -Bromcapronsäure und Ammoniak, sowie das von Erlenmeyer und Lipp ⁴⁾ aus α -Phenyl-Amidopropionsäure synthetisch dargestellte Leucin resp. Tyrosin, sind bisher optisch nicht untersucht, werden aber wohl jedenfalls inaktiv sein.

Erwähnt sei schliesslich noch, dass das Vorkommen von Leucin und Tyrosin in der Rübe, resp. in den Produkten der Zuckerfabrikation, schon lange vermuthet wurde; besonders Scheibler hat hierauf schon vor Jahren hingewiesen. Neben dem Vanillin und Coniferin ist das Tyrosin bisher noch der einzige Körper der aromatischen Gruppe, der in Rüben oder deren Säften nachgewiesen worden ist.

606. Louis Habel: Ueber eine röthliche Färbung von Cyanidlösungen.

(Eingegangen am 5. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Als ich vor einigen Jahren in Bunsen's Laboratorium mit Darstellung und Untersuchung von Selen und Selencyanverbindungen (welche ich nicht ganz vollenden konnte und daher auch nicht publiciren wollte) beschäftigt war, bemerkte ich eine eigenthümliche violett-röthliche (fast pflsichrothe) Färbung einer Lösung beim Erhitzen, ohne jedoch die Sache weiter zu beachten.

¹⁾ Schützenberger, diese Berichte VI, 1475 und VII, 192.

²⁾ Schulze und Barbieri, diese Berichte XII, 1924.

³⁾ Journal für praktische Chemie, II, 1, 6.

⁴⁾ Diese Berichte XV, 1545.