

Aus Fig. III ist alles ersichtlich. Man vergleiche wieder den Verlauf von $A'N'$ und $A'n'$. ($Aa'' = 1/1000$ mg MnO und $An' = 4$ Dialysiertage.) Bei Punkt F' fängt die Dialyse mit Essigsäure an, bei Punkt M' die Reinigung mittels basischen Bleiacetats.
Utrecht (Holland).

213. A. W. van der Haar: Untersuchungen über Pflanzen-Peroxydasen.

II. Die Hedera-Peroxydase, ein Glucoproteid.

(Eingeg. am 15. April 1910; mitget. in der Sitzung von Hrn. G. Lockemann.)

Bei einer frischen Aufarbeitung nach der in der voranstehenden Mitteilung beschriebenen Methode wurde die Peroxydase aus 21 kg frischen Blättern von Hedera helix erhalten.

Im Anfang der Dialyse der Roh-Peroxydase ließen 25 ccm der erhaltenen 800 ccm Flüssigkeit 827.5 mg Peroxydase zurück, mit einem Aschengehalt von 37.9 %. 827.5 mg Peroxydase = 515 mg aschefreie Substanz gaben nach der in der vorigen Mitteilung angegebenen Methode 202 mg Purpurogallin, also 100 mg gaben 39 mg. Nach Entfernung des koagulierbaren Eiweißes wurde während 7 Tagen dialysiert. Der Aschengehalt sank dabei auf 6.66 %.

Die Peroxydase-Lösung wurde mittels basischen Bleiacetats gereinigt und das fast farblose Filtrat lange in fließendem Wasser dialysiert. Die Lösung hatte dann folgende Eigenschaften:

1. Die daraus abgeschiedene Peroxydase hatte einen Aschengehalt von fast 2 %.
2. 100 mg derselben gaben 107 mg Purpurogallin.
3. Beim Kochen der Lösung entstand keine Trübung.
4. Beim Sättigen der Lösung mit Ammoniumsulfat entstand auch in der Wärme keine Trübung.
5. Von den übrigen Enzymen waren Amylase, proteolytische Fermente, Reduktase und Emulsin nicht anwesend.
6. In der Lösung war viel Peroxydase anwesend, neben wenig Katalase und sehr wenig Invertase (zweifelhaft).
7. Mit Sublimat entstand keine Trübung.
8. Mit Essigsäure und Ferrocyankalium eine schwache Trübung.
9. Millons und die Xanthoprotein-Reaktion fielen positiv aus, ebenso die Biuret-Reaktion (blauviolett).
10. Die reine Peroxydase-Lösung ist Säuren gegenüber weniger empfindlich als die unreine: 5 ccm der Lösung mit 1 Tropfen 3-pro-

zentiger Salzsäure bläute Guajac-Harz-Lösung; 5 ccm mit 1 Tropfen 6-prozentiger Salzsäure bläute nicht mehr.

11. Die Peroxydase ist Blausäure gegenüber wenig empfindlich: 25 ccm der Peroxydase-Lösung (=65 mg Peroxydase) mit 1 g Pyrogallol, 5 ccm Wasser, 10 ccm Wasserstoffsperoxyd (1-proz.) und 10 ccm Blausäure-Lösung (1 g Blausäure auf 1½ Million ccm Wasser) gab 69 mg Purpurogallin, also 100 mg gaben 106 mg, ohne Blausäure 107 mg.

12. Gegen Schwefelwasserstoff ist die reine Peroxydase-Lösung weniger empfindlich wie die unreine Oxydase, aber empfindlicher als gegen Blausäure. 65 mg Peroxydase, wie oben mit 5 Tropfen gesättigter Schwefelwasserstoff-Lösung behandelt, gaben nur 37 mg Purpurogallin. Also 100 mg gaben 57 mg statt 107 ohne Schwefelwasserstoff. 5 ccm der Peroxydase-Lösung (13 mg) mit 5 Tropfen gesättigter Schwefelwasserstoff-Lösung und 1 Teil 3-prozentiges Wasserstoffsperoxyd bläute Guajac-Harz-Lösung nicht; auch nicht mit 1 Tropfen der Schwefelwasserstoff-Lösung.

13. Gegen Sublimat ist die Peroxydase wenig empfindlich. 5 ccm der Peroxydase-Lösung mit 1 Tropfen Quecksilberchlorid (1:20) bläut Guajac-Harz-Lösung stark; auch mit 3 Tropfen (1:20) noch gute Blaufärbung, aber schwächer.

14. Die Peroxydase enthält organisch gebundenen Stickstoff und Schwefel.

15. Die Peroxydase ist phosphorfrei.

16. Wird die Peroxydase-Lösung während einiger Zeit mit 3-proz. Salzsäure gekocht, so gewinnt sie Fehlingsche Lösung stark reduzierende Eigenschaften.

Aus dem abgespaltenen Kohlehydrat konnte nach E. Fischers Methode ein Osazon gewonnen werden, das nach mehrfachem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol bei 165° schmolz. Die Quantität war zu gering, um weiter umkrystallisiert zu werden. Ob hier Glucosamin, das bei Spaltung von Glucoproteiden gefunden wird, vorlag, oder Galaktosamin oder ein ähnliches Amin, konnte also nicht entschieden werden.

Es möge der Hinweis genügen, daß eine Peroxydase vorkommt, deren Eigenschaften sehr beträchtlich von denen abweichen, welche bis jetzt für Enzyme angegeben wurden.

Bei der zusammenfassenden Betrachtung aller unter Nr. 1—16 angegebenen Eigenschaften, besonders der Nicht-Koagulierbarkeit und Nicht-Aussalzbarekeit, des Fehlens des Phosphors und des Abspaltens eines reduzierenden Kohlehydrats bei Einwirkung von Säuren, ist es klar, daß hier aller Wahrscheinlichkeit nach ein Glucoproteid vorliegt. In

jedem Falle ist hier eine Auffassung ausgesprochen, welche nach vielen Seiten hin bei anderen Pflanzen- und Tier-Peroxydase der möglichen Bestätigung und Erweiterung harret. Glucoproteide haben überdies bei niedrigem Kohlenstoffgehalt einen hohen Sauerstoffgehalt, welcher bei der Oxydation vielleicht eine Rolle spielen kann.

1½ g der übrig gebliebenen Peroxydase hinterließen nach der Verbrennung 30 mg Asche, welche $\frac{1}{100}$ mg Manganoxyd enthielt, also 0.0007 % der Peroxydase und 0.03 % der Asche.

Die 432 mg gereinigte Peroxydase, aus einer neuer Quantität Blätter von *Hedera helix*, hinterließen 15 mg Asche, worin Mangan noch gerade nachweisbar war, ca. $\frac{1}{1000}$ mg = 0.00023 % der Peroxydase oder 0.0067 % der Asche. Bei der gereinigten Peroxydase aus Kartoffeln konnte ebenfalls nach Einwirkung von Mineralsäure ein stark reduzierendes Kohlehydrat nachgewiesen werden, doch lag hier offenbar kein so günstiges Objekt vor wie bei der *Hedera*-Peroxydase da noch etwas Phosphor zugegen war, und mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ noch eine Trübung entstand. Die Peroxydase war offenbar noch nicht rein genug.

Utrecht (Holland).

214. Amé Pictet und G. H. Kramers: Über Papaverin und Kryptopin.

(Eingeg. am 18. April 1910; mitget. i. d. Sitz. von Hrn. R. Wolffenstein.)

G. Merck¹⁾, der das Papaverin 1848 im Opium entdeckte, gab als charakteristische Reaktion dieses Alkaloids die tief blauviolette Färbung an, die es mit kalter, konzentrierter Schwefelsäure liefert. Später zeigte O. Hesse²⁾, daß diese Farbreaktion dem Papaverin nicht eigen, sondern einer Verunreinigung zuzuschreiben ist, und daß die gereinigte Base sich in der Kälte in konzentrierter Schwefelsäure vollkommen farblos auflöst. Hesse³⁾ suchte, die verunreinigende Substanz zu isolieren, und konnte aus dem Rohpapaverin eine kleine Menge eines anderen Alkaloids der Formel $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{NO}_6$ abscheiden, das er Papaveramin nannte und welches die Mercksche Reaktion in intensivster Weise gab.

Die violette Färbung mit Schwefelsäure ist aber lange nicht die einzige Farbreaktion, die dem Papaverin zugeschrieben worden ist.

¹⁾ Ann. d. Chem. 66, 125 [1848].

²⁾ Ann. d. Chem. 153, 76 [1870]; diese Berichte 4, 694 [1871].

³⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 68, 190 [1903].