

Zur Chemie der Sellerie (*Apium graveolens*)

(I. Mitteilung)

von

Max Bamberger und Anton Landsiedl.

Aus dem Laboratorium für allgemeine Chemie an der k. k. technischen Hochschule in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 30. Juni 1904.)

Die Selleriepflanze sowie einzelne Teile derselben waren bereits wiederholt Gegenstand chemischer Untersuchung. So fanden Hübner¹ und Payen² in der Wurzel verschiedener Selleriesorten und Vogel³ im Saft der Blätter Mannit, über dessen Menge der letztgenannte Forscher die folgenden Angaben macht: 100 Pfund Kraut gaben bei Auspressen 30 Pfund Saft, aus welchem mehr als 1 Pfund Mannit erhalten wurde. Tietzmann⁴ analysierte den Samen. Lampadius⁵ untersuchte das Verhalten des beim Anschneiden aufgeschossener Selleriepflanzen ausfließenden Saftes gegen verschiedene Reagentien, ohne jedoch irgend eine organische Verbindung daraus zu isolieren und gibt die Analyse der Asche desselben. Richardson⁶ und Herapath⁷ geben quantitative Analysen der Asche von ganzen Pflanzen. Braconnot⁸ konstatierte das Vorhandensein

¹ Trommsdorff, Neues Journ. Pharm., IV (1820), 1, 308.

² Ann. chim. phys., [2] 55 (1833), 206.

³ Schweigger, Journ., 37 (1823), 365.

⁴ Taschenb. für Scheidekünstler und Apotheker, 1821.

⁵ Journ. prakt. Chem., 9 (1836), 143.

⁶ Ann. Chem. Pharm., 67 (1848) im Anhang.

⁷ Journ. prakt. Chem., 47 (1849), 382.

⁸ Ann. chim. phys., [3], 9 (1843), 250.

von Apiin in den Stengeln und Blättern. Reinsch¹ unterwarf die wässrige Abkochung der Wurzel der Dialyse und erhielt hiebei auf kurzem Wege verhältnismäßig reinen Mannit, so daß er glaubt, dieses Verfahren zur quantitativen Bestimmung desselben empfehlen zu können. W. Dahlen² endlich analysierte die Sellerie für die Zwecke der Nahrungsmittelchemie und weist auf den ziemlich beträchtlichen Stärkegehalt der Wurzelknollen hin. Auch das im Samen sowie in den übrigen Teilen der Pflanze enthaltene ätherische Öl war bereits Gegenstand der Untersuchung.³

Die physiologischen Wirkungen, welche der Selleriewurzel vielfach zugeschrieben werden, veranlaßten uns, dieselbe neuerdings zur Untersuchung heranzuziehen und es gelang uns, hiebei als ständige Bestandteile derselben neben Mannit Asparagin und Tyrosin nachzuweisen. Dabei verfahren wir wie folgt.

Die in Scheiben geschnittenen, frischen Wurzelknollen wurden in vorher auf zirka 75° C. erwärmtes, destilliertes Wasser eingetragen, damit kurze Zeit gekocht, hierauf koliert und abgepreßt und das so erhaltene hellbraungelbe, schwach sauer reagierende Extrakt bei gelinder Wärme auf dem Wasserbade auf ungefähr ein Drittel konzentriert. Eine Probe desselben ergab beim Ausschütteln mit Äther eine geringe Menge eines dickflüssigen, bräunlichen, intensiv nach Sellerie riechenden Öles, in welchem sich beim Stehen einige farblose, nadelförmige Kriställchen bildeten. Die ganze übrige Menge des Extraktes wurde mit Bleiessig in geringem Überschuß gefällt und der Niederschlag nach etwa 24stündigem Stehen abfiltriert. Das hellgelbe Filtrat wurde nunmehr mit Merkurinitrat versetzt und die reichliche, weiße, flockige Fällung nach kurzem Stehen von der darüberstehenden Flüssigkeit (*F*) getrennt, durch Aufschlänmen in Wasser gewaschen, hierauf in Wasser suspendiert und unter gelindem Ermärmen mit Schwefelwasserstoff behandelt. Die nach kurzem Digerieren auf dem Wasserbade vom

¹ Chem. Zentr., 1863, 828.

² Landwirtschaftl. Jahrb., 1874, 321, 723; 1875, 613.

³ Bericht von Schimmel und Komp., 1892, 35; 1895, 59; Ciamician und Silber (Berl. Ber., 30, 492, 501, 1419, 1424, 1427).

Schwefelwasserstoffniederschläge getrennte Lösung wurde zur Entfernung des Schwefelwasserstoffes im Vakuum einige Zeit gelinde erwärmt und sodann unter Zusatz von Ammoniak auf dem Wasserbade bei zirka 50° C. zum dünnen Sirup eingedampft. Aus demselben schieden sich beim Stehen bald schöne, glänzende, nur wenig gelb gefärbte Kristalle in ziemlicher Menge ab, die durch Umkristallisieren aus ammoniakhaltigem Weingeist leicht vollkommen farblos erhalten werden konnten. Dieselben bräunten sich beim Erhitzen auf dem Platinbleche unter Abgabe von Ammoniak und schmolzen unter Aufblähen und Schwärzung. Vorsichtig erhitzt begannen dieselben gegen 140° C. Ammoniak abzugeben und bei 210° C. sich deutlich zu bräunen.

Bei der Elementaranalyse lieferte die bei 123° getrocknete Substanz die folgenden Zahlenwerte:

0·2980 g Substanz gaben 0·3963 g Kohlensäure und 0·1615 g Wasser.

0·2370 g Substanz gaben bei 14° C. und 740 mm 43·7 cm³ Stickstoff.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für (C ₄ H ₈ N ₂ O ₃)
C	36·27	36·33
H	6·02	6·06
N	21·39	21·21

Zur weiteren Identifizierung wurde durch Kochen der wässrigen Lösung der Substanz mit frisch gefälltem Kupferoxydhydrat die hellblaue kristallinische Kupferverbindung dargestellt, welche bei der Analyse das folgende Resultat ergab:

0·2517 g der bei 132° getrockneten Substanz gaben 0·0617 g Kupferoxyd.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für (C ₄ H ₇ N ₂ O ₃) ₂ Cu
Cu	19·58	19·5

Die Kristalle waren also Asparagin.

Da wir in verschiedenen Proben von Sellerie immer eine nahezu gleich große Menge dieses Körpers erhielten, bestimmten wir denselben auch quantitativ. Zu diesem Zwecke wurden die zerkleinerten Wurzelknollen in dem von dem einen von uns konstruierten Extraktionsapparate¹ mit Wasser heiß extrahiert und der klare, goldgelbe Extrakt im wesentlichen wie oben angegeben weiter behandelt. Derart wurden aus 62 g frischem Ausgangsmaterial 0·3 g Asparagin erhalten.

Das einen Überschuß von Merkurinitrat enthaltende Filtrat *F* setzt bei längerem Stehen einen weißen bis gelblichen Niederschlag ab, der gewaschen, in Wasser suspendiert und warm mit Schwefelwasserstoff behandelt wurde. Das nach kurzem Digerieren heiß vom Schwefelwasserstoffniederschlag erhaltene Filtrat wurde unter Zusatz von Ammoniak auf dem Wasserbade bei gelinder Wärme konzentriert und schied hierbei schmutzigweiße krümlige Krusten ab. Diese wurden durch Absaugen von der Mutterlauge getrennt, mit wenig kaltem Wasser gewaschen, in heißem Wasser aufgenommen und die Lösung bis zur beginnenden Trübung mit absolutem Alkohol versetzt. Beim Erkalten gestand dieselbe zu einem Brei langer, haarförmiger, zu Garben vereinigter weißer Nadeln, die abgesaugt und mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen wurden, wobei das Ganze zu einem dichten, seidenglänzenden Filz zusammenfiel. Beim Erhitzen schmolz die durch Umkristallisieren aus ammoniakhaltigem Weingeist weiter gereinigte Substanz unter Bräunung und Entwicklung eines an verbranntes Horn erinnernden Geruches. Dieselbe erwies sich als stickstoffhaltig und gab scharf die Hofmannsche, Piria'sche und Scherer'sche Tyrosinreaktion. Da die uns zu Gebote stehende Menge derselben für eine Elementaranalyse nicht ausreichte, stellten wir durch Eintragen von frisch gefälltem Kupferoxydhydrat in die heiße wässerige Lösung die in schönen dunkelblauen Nadeln kristallisierende Kupferverbindung dar, die bei der Analyse folgendes Ergebnis lieferte:

¹ Chemikerzeitung, 26, 275.

0·0422 g der bei 105° getrockneten Substanz gaben 0·0078 g Kupferoxyd.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_9H_{10}NO_3)_2Cu$
Cu.	14·8	15·0

Die Substanz ist somit zweifellos Tyrosin. Die Menge, in welcher dieselbe aus verschiedenen Proben frischer Wurzeln erhalten wurde, war immer nur eine geringe. Läßt man bei der Fällung des Asparagins den Niederschlag einige Zeit mit der überstehenden Flüssigkeit in Berührung, so geht das Tyrosin mehr oder weniger vollständig in den Niederschlag. Aus den braunen Mutterlaugen vom Asparagin, die bei weiterer Konzentration noch etwas von diesem auskristallisieren lassen, gewinnt man noch einen restlichen Anteil desselben, wenn man wieder mit Bleiessig fällt und das Filtrat von dem sehr starken Bleiniederschlag mit Schwefelwasserstoff behandelt, filtriert und eindampft.

Konzentriert man das wässrige Extrakt der Selleriewurzel bei gelinder Wärme und fällt denselben noch warm mit zirka 4 Volumen absoluten Alkohol, so erhält man einen dicken, schleimigflockigen, asparaginhaltigen Niederschlag und aus dem nach kurzem Stehen davon getrennten, noch warmen goldgelben Filtrat scheiden sich in der Kälte nach und nach reichliche Mengen von nur wenig gelb gefärbtem, aber mit etwas Asparagin gemengtem Mannit in schönen, nadelförmigen Kristallen aus.

Zu bemerken wäre noch, daß Leucin, dessen Vorhandensein nach dem des Tyrosins vermutet werden durfte, in den von uns untersuchten Wurzelproben nicht nachgewiesen werden konnte.