

unter öfterem Schütteln belassen. Danach wurde Kölbchen *B* in Eiswasser gekühlt, während *A* weiter im Wasserbad blieb. Nach 10 Min. ist der größte Teil der Flüssigkeit in das Kölbchen *B* destilliert. Nachdem der Apparat ausgekühlt ist, läßt man durch Hahn *C* CO₂-freie Luft ein. Kolben *B* wird abgezogen, ein Tropfen Phenolphthaleinlösung zugesetzt und sofort mit 0,1 n HCl titriert.

Berechnung

1. Äthylenglykol:

$$(B - P) \cdot N \cdot \frac{62}{4} = \text{mg Äthylenglykol.}$$

2. Glycerin:

$$(B - P) \cdot N \cdot \frac{92}{6} = \text{mg Glycerin.}$$

B ml verbrauchte Salzsäure zur Blindprobe; *P* ml verbrauchte Salzsäure zur Bestimmung; *N* Normalität der verwendeten Salzsäure.

Die nachfolgende Tabelle 2 zeigt die Ergebnisse einiger quantitativer Bestimmungen.

Tabelle 2

Substanz	Menge berechnet mg	mg gefunden	Fehler in %
Äthylenglykol	3,1	3,092	0,26
	3,22	3,19	0,90
	2,0	2,0	0,0
Glycerin	4,6	4,51	1,9
	4,0	4,04	1,0
	2,0	1,98	1,0
	4,6	4,63	0,61
	2,0	2,01	0,5

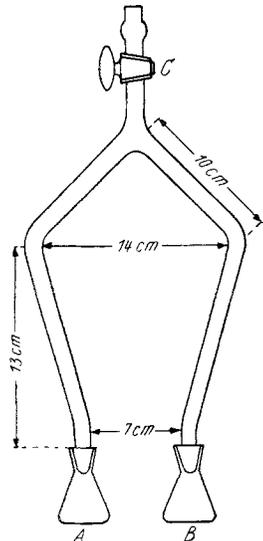


Abb. 1

Wir wollen Herrn Doz. Dr. *Hoffmann-Ostenhof* an dieser Stelle unseren Dank für sein reges Interesse an dieser Arbeit aussprechen.

Über das Vorkommen von Pipecolinsäure in tierischen Giften*

(Kurze Mitteilung)

Von

H. Michl

Aus dem II. Chemischen Institut der Universität Wien

(Eingegangen am 6. Mai 1957)

Die wirksamen Proteine der tierischen Gifte bauen sich nach den bisherigen Erfahrungen aus den gleichen Aminosäuren auf wie andere

* Herrn Prof. Dr. *F. Wessely* zum 60. Geburtstag ergebenst gewidmet.

Eiweißkörper¹. Nur vereinzelt wurde auf das Vorliegen nicht identifizierter ninhydrinpositiver Stoffe hingewiesen^{2, 3}. So beobachteten wir in einem Wespengift¹ (*Vespa germanica* Fabr.) und in den Hydrolysaten einiger Schlangengifte (*Bothrops jararaca* Wied, *Vipera ammodytes* L.) wiederholt eine Substanz, die bei der Papierchromatographie in Butanol-Essigsäure schneller und in Phenol etwa ebenso weit wie Prolin wandert. Mit Ninhydrin gab sie eine rotviolette, unbeständige Färbung, die sich deutlich von der anderer Aminosäuren unterscheidet.

Diese Substanz wurde mittels Papierchromatographie und Papier-electrophorese mit verschiedenen Testsubstanzen verglichen und zeigte das gleiche Verhalten und die gleichen Eigenschaften wie Pipecolinsäure.

Diese Iminosäure wurde bisher vor allem in pflanzlichem Material und in einigen Mikroorganismen aufgefunden^{4, 5}. Ihr Vorkommen in tierischem Material ist auffallend und könnte eventuell durch eine Abspaltung von Ammoniak aus Lysin erklärt werden.

Experimenteller Teil

Als Untersuchungsmaterial wurden getrocknete, unter Stickstoff eingeschmolzene Schlangengifte verwendet (LD 50 des Jararaca-Giftes: 16 µg/g Maus; LD 50 des Sandottergiftes 12 µg/g Maus^{2, 6}). Das Wespengift gewann man durch Behandeln der getrockneten Giftapparate mit physiologischer Kochsalzlösung¹.

Die Hydrolyse erfolgte in üblicher Weise mit 6 n HCl 12 Stdn. lang in einer Kapillare, die Papierchromatographie unbehandelte oder mit Perameisensäure oxydierter Proben mit Phenol-3% Ammoniak in der ersten (R_f -Werte: Pipecolinsäure 0,87, Prolin 0,85) bzw. mit Butanol-Eisessig-Wasser 4 : 1 : 5 in der zweiten Richtung (R_f Pipecolinsäure 0,36, Prolin 0,25). Entwickelt wurde mit 0,2% butanolischer Ninhydrinlösung.

Die Papierelectrophorese führte man bei Spannungsgefällen von etwa 50 V/cm in Ameisensäure-Essigsäure bzw. Pyridin-Essigsäurepuffern aus. Natürliche oder synthetische Pipecolinsäure wandert mit Threonin und unterscheidet sich dadurch scharf von Piperidin, das sich bei der Papierchromatographie ähnlich wie Pipecolinsäure verhält.

Die Pipecolinsäure wurde durch Hydrierung von Picolinsäure hergestellt^{7, 8}.

¹ E. Kaiser und H. Michl, Biochemie der tierischen Gifte. Wien. 1957.

² H. Michl, Mh. Chem. 85, 1240 (1954).

³ N. Muic und M. Piantanida, Z. physiol. Chem. 299, 6 (1955).

⁴ J. K. Miittinen, Ann. Acad. Sci. Fennicae, Ser. A Nr. 58 (1954).

⁵ H. Musso, Angew. Chem. 68, 313 (1956).

⁶ Für die Überlassung dieser Gifte sind wir Herrn Prof. Dr. Dorival da Fonseca Ribeiro vom Institut Butantan (São Paulo) und der Fa. Sanabo, Wien, zu großem Dank verpflichtet.

⁷ G. R. Clemo und G. R. Ramage, J. Chem. Soc. London 1931, 440.

⁸ R. I. Morrison, Biochemic. J. 53, 474 (1953).