V. Ueber die chemischen Bestandtheile von Melolontha vulgaris;

von Dr. Ph. Schreiner.

Da ich gerade mit zoochemischen Arbeiten im Laboratorium des Herrn Prof. v. Gorup-Besanez beschäftigt war, hielt ich es nicht für uninteressant, mit den im Mai des Jahres 1870 so reichlich auftretenden Maikäfern (*Melolontha vulgaris*) einige eingehende Versuche anzustellen, da meines Wissens von diesen Käfern bis jetzt nur der eigenthümliche, weder durch Säuren noch durch Alkalien angreifbare, in Alkohol und Aether unlösliche Farbstoff*), das leicht verseifbare grünlich gefärbte Fett**) und die chitinhaltige Körperdecke***) einer chemischen Untersuchung unterworfen wurden.

Veranlaßt durch die Arbeit der Herren Prof. v. Gorup-Besanez und Fr. Will†), die nachgewiesen haben, daß das Guanin, welches bis jetzt im Guano††), in der Bauchspeicheldrüse†††), in der Leber, in den irisirenden Massen aus Schuppen und Schwimmblasen von Fischen††††) gefunden wurde, den Hauptbestandtheil der Excremente der Spinnen bilde und wahrscheinlich auch im sogenannten grünen Organ des Fluszkrebse und im Bojanus'schen Organ der Teichmuschel (*Anodonta cygnea*) vorkomme, habe ich bei vorliegender Untersuchung ein besonderes Augenmerk auf das

*) Ueber den braunen Farbstoff des Maikäfers, von Dr. H. Reinsch. Neues Jahrbuch für Pharmacie und verwandte Fächer, Jahrgang II, Bd. 3, 309.

**) Das „Maikäferöl“ von Wittstein. Handwörterbuch der reinen und angewandten Chemie 5, 66.

***) C. Schmidt, diese Annalen 54, 298.

†) Diese Annalen 69, 117.

††) Unger, diese Annalen 59, 58.

†††) Scherer, daselbst 112, 257 und 277.

††††) Barreswil, Compt. rend. 53, 246.

Guanin gerichtet, da zu erwarten steht, daß dieser Stoff in den niederen Thieren überhaupt eine weitere Verbreitung genießt. Es gelang mir jedoch nicht, das Guanin in den Maikäfern aufzufinden.

Der Weg, den ich bei dieser Arbeit einschlug, war folgender. Von den genannten Käfern wurden etwa dreißig Pfund gesammelt, in einem Mörser zerquetscht und mit Wasser angerührt. Da die so erhaltene breiige Masse ihrer gelatinösen Beschaffenheit wegen nicht colirt werden konnte, so wurde sie durch ein feines Haarsieb gesiebt, wobei nur die Körperdecken der Käfer im Sieb zurückblieben, welche mit Wasser vollkommen ausgewaschen werden konnten. Die durch das Sieb hindurchgegangene Brühe wurde nun in einem kupfernen Kessel zum Kochen erhitzt, alsbald durch ein Colirtuch gegossen, hierauf filtrirt und der Rückstand mit etwas heißem Wasser angerührt und ausgepresst; was von der Presse ablief, ebenfalls filtrirt und mit obigem Filtrat vereinigt. Das so gewonnene klare, bräunlich gefärbte Filtrat wurde auf dem Wasserbade auf ein kleineres Volumen eingeeengt, durch Bleiessig gefällt und aus dem Filtrat vom Bleiniederschlage das überschüssige Blei durch Schwefelwasserstoff entfernt. Als nun die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit auf dem Wasserbade ungefähr bis zur Hälfte eingeeengt wurde, schied sich ein amorpher, nur in kochendem Wasser löslicher Körper ab, der bei einer näheren Untersuchung sich als Harnsäure mit Kali, Natron und Ammoniak erwies.

Das Filtrat dieser harnsauren Salze wurde weiter bis zur Syrupconsistenz eingeeengt und zur Krystallisation in den Keller gestellt. Nach einigen Tagen war eine nicht unbedeutende Abscheidung erfolgt, welche unter dem Mikroskop neben kugeligen Formen des Leucins auch wohlausgebildete Nadeln zu erkennen gab. Mittels der Bunsen'schen Wasserluftpumpe wurde diese Abscheidung von der Mutterlauge getrennt,

wobei ein den ganzen Filtrirkolben anfüllendes lästiges Schäumen auftrat. Aus der abfiltrirten, wieder in den Keller gestellten Mutterlauge war nach mehreren Tagen eine der ersten gleiche Abscheidung erfolgt. Dieselbe wurde ebenfalls mittelst Luftdruckfiltration von der Mutterlauge getrennt und mit der ersten Abscheidung vereinigt, dann zuerst mit viel Weingeist von 80 pC., später von 70 pC. längere Zeit gekocht, wobei sich das Leucin löste und ein weißer flockiger Körper ungelöst zurückblieb, der unter dem Mikroskop gesehen aus äußerst feinen kleinen Nadeln bestand. Aus der 70 procentigen weingeistigen Lösung schieden sich schon während des Filtrirens weißse Flocken aus von ganz feinen, ziemlich langen mikroskopischen Nadeln, welche auf dem Filter getrocknet zu schön seidenglänzenden Blättern zusammenschrumpften. Die Lösung dieser Krystalle in heißem Wasser zeigte nach dem Erkalten und theilweisem Verdunsten des Lösungsmittels unter dem Mikroskop dieselben Formen — abgestumpfte rhombische Säulen mit zwei Endflächen — wie der aus Wasser umkrystallisirte, in Weingeist ungelöst gebliebene Körper, war also mit diesem identisch. In dem Weingeist hatte sich übrigens von diesem Körper nur eine sehr geringe Quantität gelöst.

Lag nun Anfangs die Vermuthung nahe, daß der in Weingeist äußerst schwer lösliche Körper mit dem das Leucin so häufig begleitenden Tyrosin identisch sei, so wurde diese Vermuthung doch schon durch die oben genannten, aus der wässerigen Lösung des Körpers erhaltenen Krystalle, welche mit den Krystallformen des Tyrosins keineswegs übereinstimmten, stark erschüttert und dann vollkommen verdrängt, als eine kleine Probe des besprochenen Körpers mit ein wenig concentrirter Schwefelsäure benetzt, nach etwa einer halben Stunde mit Wasser verdünnt, die Säure mit kohlensaurem

Baryt neutralisirt und die Flüssigkeit abfiltrirt wurde, das Filtrat auf Zusatz von neutraler Eisenchloridlösung nicht die für das Tyrosin so charakteristische violette Färbung zeigte.

Als nun der Körper mit einem Stückchen Kalium in einem kleinen Proberöhrchen erhitzt, der Rückstand nach dem vollständigen Verbrennen des Kaliums mit wenig Wasser behandelt, filtrirt, das Filtrat mit Eisenoxyduloxylösung ein wenig digerirt und dann Salzsäure im Ueberschuß zugesetzt wurde, entstand sofort ein blauer Niederschlag, was einen Stickstoffgehalt des Körpers bekundete.

Eine andere kleine Probe wurde ebenfalls in einem Glasröhrchen mit einem Stückchen Kalium über der Lampe erhitzt, bis die Reduction unter Aufglühen erfolgt war, nach dem Erkalten das Gläschen zerschlagen und der kohlige Inhalt in eine schwach gelblich gefärbte Auflösung von Nitroprussidnatrium gebracht, welche sich dadurch sofort prachtvoll violett färbte. Der Körper enthielt also neben Stickstoff auch Schwefel.

Die Krystalle dieses Körpers, durch Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz von einigen Tropfen Ammoniak rein dargestellt, sind vollkommen farblos, prachtvoll seideglänzend, geruch- und geschmacklos, hart, knirschen zwischen den Zähnen, lassen sich zu einem weissen schweren Pulver zerreiben, verlieren auch bei 100° C. nichts an Gewicht und lösen sich in kaltem Wasser schwer, leichter in warmem, sehr wenig in Weingeist, gar nicht in absolutem Alkohol und Aether, dagegen leicht in Kali, Natron, kohlen-saurem Ammoniak, kohlen-saurem Natron, Weinsäure, Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure und in Wasser, dem man nur einige Tropfen Ammoniak zugesetzt hat, aus welcher letzterer Lösung der Körper beim allmäligen Verdunsten des Ammoniaks in größeren, tafelförmigen, rhombischen Formen auskrystallisirt. In Essigsäure sind die Krystalle schwerer löslich als in den

oben bereits aufgeführten Säuren. Die wässerige Lösung ist ohne Einwirkung auf Pflanzenfarben. Kocht man die Lösung der Krystalle in Kalilauge mit einer Auflösung von Bleioxyd in Aetzkali, so scheidet sich, wie beim Cystin, eine reichliche Menge von Schwefelblei aus. Mit Natronlauge auf einem Silberblech erhitzt geben die Krystalle einen haftenden schwarzen Flecken von Schwefelsilber. Beim Erhitzen auf Platinblech decrepitiren die Krystalle; zerrieben verbrennt der Körper ohne zu schmelzen, unter Entwicklung des Geruches nach verbrannten Haaren.

Da dieser Körper in seinen chemischen und physikalischen Eigenschaften mit keinem bis jetzt bekannten übereinstimmt, so wurde zur quantitativen Elementaranalyse geschritten, welche zu nachstehenden Resultaten führte.

- I. 0,211 Grm. Substanz mit chromsaurem Bleioxyd und vorgelegtem metallischem Kupfer verbrannt gaben 0,257 Kohlensäure = 33,21 pC. Kohlenstoff und 0,130 Wasser = 6,84 pC. Wasserstoff.
- 0,338 Grm. Substanz mit Kalihydrat und Salpeter in einer Silberschale geschmolzen, die Schmelze in Wasser gelöst, angesäuert und mit Chlorbaryum gefällt, gaben 0,422 schwefelsauren Baryt = 17,15 pC. Schwefel.
- 0,2875 Grm. Substanz mit Natronkalk verbrannt neutralisirten von 10 CC. vorgelegter Normalschwefelsäure 3,06 CC., einem Stickstoffgehalt von 14,90 pC. entsprechend.
- II. 0,214 Grm. Substanz mit chromsaurem Bleioxyd und vorgelegtem metallischem Kupfer verbrannt gaben 0,2665 Kohlensäure = 33,91 pC. Kohlenstoff und 0,131 Wasser = 6,81 pC. Wasserstoff.

Hieraus berechnet sich vorläufig die Formel dieses interessanten Körpers zu :

wie sich aus der Vergleichung nachstehender Werthe ergibt.

	Berechnet		Gefunden	
	I	II	I	II
C ₆	60	33,33	33,21	33,91
H ₁₂	12	6,66	6,84	6,81
N ₂	28	15,55	14,90	—
S	32	17,77	17,15	—
O ₄	48	26,66	—	—
	180	99,97.		

Zu den bis jetzt im thierischen Organismus aufgefundenen schwefel- und stickstoffhaltigen krystallisirbaren Körpern Cystin und Taurin käme also dieser neue Körper, den wir vorläufig und der Kürze halber Melolonthin nennen wollen, als dritter hinzu.

Kommt dem Melolonthin die oben aufgestellte Formel $C_5H_{11}N_2SO_3$ wirklich zu, so unterscheidet es sich in seiner Zusammensetzung vom Cystin durch die Elemente eines Moleculs Acetamid, denn :

und von dem Taurin durch die Elemente eines Moleculs Propionitril (= Aethylcyanür), denn :

Leider war die Menge des erhaltenen Melolonthins — im Ganzen nur 1,56 Grm. — zu gering, um eine ausführliche Untersuchung desselben vornehmen zu können, und im laufenden Jahre war das Material nicht in der dazu nöthigen Menge zu beschaffen. Ich behalte mir jedoch vor, den Gegenstand weiter zu verfolgen und namentlich zu versuchen, ob sich der Körper nicht auch aus anderen niederen Thieren gewinnen läßt.

Aus dem Weingeist, mit welchem die oben S. 253 u. 254 erwähnten beiden Abscheidungen gekocht wurden und welcher das Melolonthin ungelöst zurückliefs, schied sich nach vollständigem Erkalten und mehrtägigem Stehen das Leucin — im Ganzen 10 Grm. — ab. Dasselbe zeigte, durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol nahezu ganz farblos geworden, immer noch einen erklecklichen Schwefelgehalt. Es wurde

deshalb nach dem von Herrn Prof. v. Gorup-Besanez*) angegebenen Verfahren in mäßig verdünnter Kalilauge gelöst, eine Lösung von Bleioxyd in Aetzkali hinzugefügt, gekocht, vom ausgeschiedenen Schwefelblei abfiltrirt, das Filtrat mit Schwefelsäure genau neutralisirt, im Wasserbade zur Trockne verdampft, der Rückstand gepulvert, mit Alkohol ausgekocht und heifs filtrirt. Von dem nun in schönen perlmutterglänzenden Blättchen sich ausscheidenden Leucin wurde nach nochmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol eine Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung gemacht, welche folgende Resultate lieferte :

0,358 Grm. Substanz mit Kupferoxyd und vorgelegtem metallischem Kupfer verbrannt gaben 0,717 Kohlensäure = 54,62 pC. Kohlenstoff, und 0,327 Wasser = 10,14 pC. Wasserstoff.

Die erhaltenen Werthe stimmen mit den von der Formel des Leucins verlangten, wie nachstehende Vergleichung ergibt, überein.

	Berechnet		Gefunden
C ₆	72	54,96	54,62
H ₁₂	13	9,92	10,14
N	14	10,68	—
O ₂	32	24,42	—
	131	99,98	

Die Mutterlauge, aus welcher das Melolonthin und Leucin auskrystallisirt war, wurde nach der von C. Neubauer**) mitgetheilten Methode mit Wasser verdünnt, Ammoniak bis zur stark alkalischen Reaction und dann eine ammoniakalische Lösung von salpetersaurem Silberoxyd hinzugesetzt, worauf ein flockiger, dem Thonerdehydrat ähnlicher Niederschlag entstand. Nach dem Absitzen wurde dieser Niederschlag mit schwach ammoniakhaltigem Wasser zuerst durch Decantiren, dann auf dem Filter vollkommen ausgewaschen und mit Sal-

*) Diese Annalen **110**, 231.

) Zeitschrift f. analyt. Chemie **6, 33.

petersäure von 1,1 spec. Gewicht in einem Kölbchen so lange erhitzt, bis sich alles gelöst hatte. Aus der salpetersauren Lösung war nach sechs Stunden eine reichliche Menge schneeweißer mikroskopischer Nadeln in Flocken auskrystallisirt. Diese Krystalle wurden abfiltrirt und mit Wasser ausgewaschen. Das ablaufende Waschwasser reagirte sehr bald nicht mehr sauer und gab mit Salzsäure keine Trübung mehr. Eine Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Silberbestimmung dieser schneeweißen glänzenden Verbindung — im Ganzen 1,2 Grm. — führte zu folgenden Resultaten :

0,403 Grm. bei 100° C. getrocknete Substanz im Porcellanschiffchen mit Sauerstoffgas Kupferoxyd und vorgelegtem metallischem Kupfer verbrannt, lieferten 0,302 Kohlensäure = 20,4 pC. Kohlenstoff, 0,060 Wasser = 1,6 pC. Wasserstoff und 0,143 Silber = 35,4 pC.

Daraus berechnet sich die Formel $C_5H_4N_5O_4Ag$, welche mit der des salpetersauren Silberoxyd-Sarkins übereinstimmt, wie sich aus der Vergleichung nachstehender Werthe ergibt.

	Berechnet		Gefunden
C ₅	60	19,6	20,4
H ₄	4	1,3	1,6
N ₅	70	22,9	—
O ₄	64	20,9	—
Ag	108	35,2	35,4
	306	99,9.	

Aus der salpetersauren Mutterlauge des gewonnenen salpetersauren Silberoxyd-Sarkins hatte sich nach zehn Tagen noch eine kleine Quantität eines ähnlichen Körpers abgeschieden, welcher unter dem Mikroskop betrachtet aus Anhäufungen von haarfeinen Nadeln und wawellitförmigen Krystallaggregaten bestand. Als ich diese Krystalle aufs Filter brachte und mit Wasser auszuwaschen versuchte, reagirte das ablaufende Waschwasser sehr lange sauer und gab mit Salzsäure fortwährend eine schwache Opalisirung, ganz so wie es Strecker *) vom salpetersauren Silberoxyd-Xanthin ange-

*) Diese Annalen 108, 149.

geben hat. Leider erlaubte mir die geringe Quantität, die ich von diesem Körper erhalten hatte, nicht, ihn aus dieser Silberverbindung zu isoliren, um durch die quantitative Elementaranalyse seine Identität mit dem Xanthin zu erhärten.

Aus der Mutterlauge, welche das Melolonthin, Leucin, Sarkin und Xanthin geliefert hatte, konnte kein weiterer chemisch charakterisirter Körper mehr erhalten werden.

Als der Seite 253 erwähnte Niederschlag durch Bleiessig in Wasser vertheilt, mit Schwefelwasserstoff entbleit, das Schwefelblei abfiltrirt und das Filtrat eingeeengt wurde, schied sich eine nicht unbedeutende Menge Harnsäure aus.

Aus dem Filtrate der gewonnenen Harnsäure, welches weder mit essigsauerm Kupferoxyd beim Kochen, noch auf Zusatz von Ammoniak und einer ammoniakalischen Lösung von salpetersauerm Silberoxyd einen Niederschlag gab, schied sich auch nach längerem Stehen nichts mehr ab.

Der im Wasser ungelöst gebliebene Theil, welcher als Coagulum abfiltrirbar wurde, als ich die breiigen Weichtheile der Käfer, wie oben erwähnt, mit Wasser in einem Kessel aufkochte, wurde mit warmer concentrirter Salzsäure ausgezogen. Aus dieser Lösung fiel bei der Neutralisation mit Ammoniak eine erkleckliche Quantität oxalsaurer Kalk nieder.

Fassen wir die Resultate vorliegender Untersuchung zusammen, so ergibt sich, dafs durch dieselbe in den Maikäfern mit Bestimmtheit nachgewiesen wurden :

I. Ein neuer stickstoff- und schwefelhaltiger, krystallisirbarer Körper, das *Melolonthin*.

II. *Leucin*.

III. *Sarkin* und zweifelhafte Spuren von *Xanthin*.

IV. Reichliche Mengen von *Harnsäure* und *harnsauren Salzen*, und

V. Reichliche Mengen von *oxalsaurem Kalk*.

A n h a n g.

Dafs Leucin, ebensowohl auf künstlichem Wege durch Behandlung gewisser Gewebe und Organe mit Schwefelsäure dargestellt, als auch aus Organen auf die eine oder andere Weise abgeschieden, meist mit wechselnden Mengen einer schwefelhaltigen Substanz gemengt sei, welche selbem sehr hartnäckig anhänge, wurde zuerst von Städeler *) bemerkt. Gleichzeitig machte derselbe Forscher die Beobachtung, dafs durch die Beimengung dieses schwefelhaltigen Körpers, dessen Natur zur Zeit noch unermittelt ist, der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt des Leucins bei der Analyse herabgedrückt wird.

Da dasselbe auch stattfinden müfste, wenn der das Leucin begleitende schwefelhaltige Körper mit dem von mir in den Maikäfern aufgefundenen Melolonthin identisch wäre, so versuchte ich, um darüber Gewifsheit zu erlangen, ob es nicht möglich sei, bei der Darstellung eines gröfseren Quantum von Leucin den dasselbe begleitenden schwefelhaltigen Körper zu isoliren.

Zu diesem Zwecke nahm ich zehn Pfund Hornspäne in Arbeit; dieselben wurden nach dem von Schwanert **) empfohlenen Verfahren mit Schwefelsäure übergossen, die braungelbe Lösung 24 Stunden unter stetem Erneuern des verdampfenden Wassers in einem kupfernen Kessel gekocht. Die noch heifse Flüssigkeit ward hierauf zur Entfernung der freien Schwefelsäure mit Kalkmilch bis zur alkalischen Reaction vermischt, der sich abscheidende Gyps abfiltrirt und das eingeeengte Filtrat zur Abscheidung des noch in Lösung befind-

*) Städeler, wissenschaftliche Mittheilungen der Züricher naturf. Gesellschaft, März 1860, 155.

**) Diese Annalen 102, 222.

lichen Kalkes mit Oxalsäure bis zur schwach sauren Reaction versetzt. Nachdem der gefällte oxalsaure Kalk abfiltrirt war, wurde das Filtrat bis zum Erscheinen einer Krystallhaut eingedampft und in den Keller gestellt. Nach mehrtägigem Stehen war eine reichliche Abscheidung erfolgt, welche abfiltrirt und nach dem Auspressen mit 70 procentigem Alkohol gekocht wurde, wobei das Leucin in Lösung ging und Tyrosin ungelöst zurückblieb. Das Leucin war auch nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol immer noch stark gefärbt; es wurde deshalb mit Thierkohle gekocht, abfiltrirt, dann eingedampft und das ausgeschiedene Leucin nach dem Pressen zwischen Fließpapier aus kochendem Alkohol von 80 pC. umkrystallisirt, in welchem es sich vollkommen löste, und aus welchem es sich jetzt in ganz farblosen, prächtig perlmutterglänzenden Blättchen abschied. Auch dieses so gewonnene Leucin erwies sich bei vorgenommener Prüfung als schwefelhaltig.

Das in Alkohol ungelöst zurückgebliebene Tyrosin, mit welchem etwa vorhandenes Melolonthin hätte vermischt sein sollen, wurde mehrmals aus Wasser umkrystallisirt, wobei unter den Krystallen niemals die Formen des Melolonthins bemerkt werden konnten. Auch zeigte sich dieses Tyrosin bei vorgenommener Prüfung vollkommen schwefelfrei. Der das Leucin begleitende schwefelhaltige Körper ist also mit dem Melolonthin entweder überhaupt nicht identisch, oder seine Löslichkeit wird durch die gleichzeitige Anwesenheit von sehr viel Leucin so modificirt, daß eine Isolirung desselben durch Alkohol unmöglich ist.