

In Betreff des Vorkommens von Tyrosin in den Kürbiskeimlingen ist noch nachzutragen, dass wir diesen Körper aus vier verschiedenen Vegetationen von Keimlingen erhielten; er trat also (wenigstens bei der Keimung der für unsere Versuche benutzten Sorte von Kürbissamen) als constantes Produkt auf. Bei Verarbeitung einer dieser Vegetationen bestimmten wir die abscheidbare Tyrosin-Menge: 1 Kilo frische Keimlinge (mit 50—60 Gr. Trockensubstanz) lieferte ca. 0.15 Gr. Tyrosin.

Zürich, agricultur-chem. Laborat. des Polytechnicums.

### 322. E. Schulze: Ueber die Bildung von schwefelsauren Salzen bei der Eiweisszersetzung in Keimpflanzen.

(Eingegangen am 6. Juni.)

In einer früheren Mittheilung<sup>1)</sup> habe ich erwähnt, dass in Lupinenkeimlingen mit dem Fortschreiten der Keimung der Gehalt an schwefelsauren Salzen beträchtlich zunimmt und ich habe daran die Vermuthung geknüpft, dass es der Schwefel der während der Keimung zerfallenen Eiweissstoffe ist, auf dessen Kosten die Schwefelsäure sich bildet. Eine Stütze für diese Annahme war darin zu finden, dass bei Keimlingen, welche 12—15 Tage lang im Dunkeln vegetirt hatten, die während der Keimung gebildete Schwefelsäure-Menge annähernd mit derjenigen Quantität übereinstimmte, welche aus dem Schwefel der zur Zersetzung gelangten Eiweissstoffe hätte entstehen können<sup>2)</sup>).

Es erschien wünschenswerth, die Frage noch einer weiteren Prüfung zu unterwerfen<sup>3)</sup>. Wenn die obige Vermuthung berechtigt war, so liess sich erwarten, dass auch in anderen Pflanzenkeimlingen gleichzeitig mit der Eiweisszersetzung Schwefelsäurebildung stattfinden werde. Einige unter Mitwirkung von J. Barbieri ausgeführte Versuche zeigten denn auch, dass Wickenkeimlinge, welche 3 Wochen lang bei Lichtabschluss vegetirt hatten, mehr Sulfate enthielten, als die ungekeimten Samen und dass auch in diesem Falle sich ungefähr so viel Schwefelsäure gebildet hatte, wie aus dem Schwefel der zerfallenen Eiweissstoffe entstehen konnte<sup>4)</sup>; dass ferner auch in

<sup>1)</sup> Diese Berichte IX, 1314. Ausführlicher in den Landwirthsch. Jahrbüchern, herausgegeben von v. Nathusius und Thiel V, 821.

<sup>2)</sup> In Betreff des Zahlenmaterials, welches der zu diesem Resultat führenden Rechnung zu Grunde liegt, muss auf die citirte ausführlichere Abhandlung verwiesen werden.

<sup>3)</sup> Namentlich deshalb, weil die Lupinen-Samen neben Eiweissstoffen noch schwefelhaltige Verbindungen andrer Art enthielten, welche möglicherweise an der Schwefelsäurebildung theilhaftig waren.

<sup>4)</sup> Nach einer Berechnung, welche freilich nur auf approximative Richtigkeit Anspruch machen kann.

Kürbiskeimlingen während der Keimung eine Zunahme der Sulfate erfolgt.

Auch in Lupinenkeimlingen verschiedenen Alters wurden noch einige Bestimmungen ausgeführt. Aus denselben ergab sich, dass in den ersten Keimungsstadien eine Uebereinstimmung zwischen der, dem Schwefel des zerfallenen Eiweisses entsprechenden und der wirklich gebildeten Schwefelsäuremenge nicht stattfindet. In 7 tägigen Keimlingen hatte sich z. B. nur etwa halb so viel Schwefelsäure gebildet, als aus dem Schwefel der zersetzten Eiweissstoffe hätte entstehen können; 4 tägige Keimlinge enthielten kaum mehr Sulfate, als die ungekeimten Samen, obwohl in ihnen schon eine bemerkliche Eiweisszersetzung stattgefunden hatte (wie aus ihrem Asparagingehalt zu schliessen war). Je älter aber die Keimlinge waren, desto mehr näherte sich die während der Keimung gebildete Schwefelsäuremenge der dem Schwefel des zerfallenen Eiweisses entsprechenden Quantität <sup>5)</sup>.

Diese Erscheinung ist nicht schwer zu erklären. Wenn es der in den Keimlingen vorgehende Oxydationsprocess wäre, welcher die Ursache für den Eiweisszerfall bildete, so könnte man vielleicht erwarten, dass Eiweisszersetzung und Schwefelsäure-Bildung einander proportional verliefen. Wahrscheinlich zerfallen ja aber die Eiweissstoffe (ebenso wie die stickstofffreien Reservestoffe der Samen) während der Keimung unter dem Einfluss von Fermenten. Man muss also annehmen, dass der Zerfall der genannten Samenbestandtheile das Primäre, die Oxydation der Zerfallsprodukte durch den von aussen aufgenommenen Sauerstoff erst ein secundärer Vorgang ist. Mit dieser Anschauung stehen die über Schwefelsäure-Bildung in Lupinenkeimlingen gemachten Beobachtungen in vollkommenem Einklang. Sie deuten darauf hin, dass bei dem Eiweisszerfall zunächst eine schwefelhaltige Atomgruppe abgespalten wird, welche später allmählich der Oxydation verfällt. Während der ersten Keimungsstadien scheint die Eiweisszersetzung rascher zu verlaufen, als die Oxydation der abgespaltenen S-haltigen Atomgruppe; später verlangsamt sich der Eiweisszerfall, während vermuthlich die Oxydation an Intensität zunimmt; deshalb nähert sich bei längerer Keimungsdauer die Menge der entstandenen Schwefelsäure immer mehr der dem Schwefel des zerfallenen Eiweisses entsprechenden Quantität.

---

<sup>5)</sup> Bei 24 tägiger Keimungsdauer hatten sich pro 100 Th. Samen-Trockensubstanz 1.066 Th. Schwefelsäure (als Anhydrid in Rechnung gestellt) gebildet, während der S der gleichzeitig zerfallenen Eiweissstoffe 1.063 Th. liefern konnte. Die in diesem Falle gebildete Schwefelsäure-Menge war grösser, als diejenige Quantität, welche aus dem Schwefel der neben Eiweiss noch vorhandenen S-haltigen Stoffe hätte entstehen können, auch wenn letztere ihrer ganzen Menge nach zur Oxydation gelangt wären.

In den späteren Keimungsstadien scheint also der Schwefelsäure-Gehalt der Keimlinge ein annäherndes Mass für die Menge des zersetzten Eiweisses abzugeben.

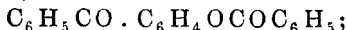
Zürich, agricultur-chem. Laborat. des Polytechnicums.

**323. Oscar Doebner: Ueber die Bildung von Farbstoffen durch Einwirkung von Benzotrichlorid auf Phenole und tertiäre aromatische Basen.**

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCLXXVI.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 27. Mai vom Verfasser.)

Vor einiger Zeit<sup>1)</sup> habe ich eine Methode zur Synthese aromatischer Oxyketone beschrieben, welche darin besteht, dass man auf den Benzoësäureäther eines Phenols, z. B.  $C_6H_5COOC_6H_5$ , einerseits Benzoylchlorid und Chlorzink, andererseits Benzotrichlorid und Zinkoxyd einwirken lässt; in beiden Fällen entsteht der Körper



aus dem man durch Verseifen Benzoylphenol  $C_6H_5COC_6H_4OH$  erhält. Benzoylchlorid und Benzotrichlorid wirken hier beide ohne bemerkenswerthe Nebenreactionen in dem Sinne, dass sie die Benzoylgruppe in den Kern des Phenols einführen.

Einen wesentlich anderen Verlauf dagegen nimmt die Reaction, wenn man anstatt des Aethers des Phenols das betreffende Phenol als solches in Anwendung bringt, wobei also der Einfluss der freien Hydroxylgruppe ins Spiel kommt.

Benzoylchlorid auf Phenole wirkend erzeugt in bekannter Weise die entsprechenden Benzoësäureäther, wird es mit Phenolen und wasserentziehenden Mitteln, z. B. Chlorzink erhitzt, so bilden sich nebenbei in geringer Menge rothe Farbstoffe.

Die Bildung von Farbstoffen, die hier als Nebenreaction auftritt, ist dagegen das Hauptprodukt, wenn Benzotrichlorid auf Phenole einwirkt. Sofort springt hier die Analogie mit dem Chloroform in die Augen, welches, wie wir aus den Arbeiten von Reimer und Tie mann wissen, bei der Wechselwirkung mit Phenolen zur Bildung von der Rosolsäure verwandten Farbstoffen Veranlassung giebt.

In weit hervorragenderem Maasse als das Chloroform indess besitzt das Benzotrichlorid die Fähigkeit Farbstoffe zu bilden, und diese Fähigkeit erstreckt sich nicht nur auf Phenole, sondern namentlich auch auf tertiäre aromatische Basen, deren mannigfache Analogie mit den Phenolen in ihrem chemischen Verhalten zuerst Michler<sup>2)</sup> nachgewiesen und später O. Fischer<sup>3)</sup> bestätigt hat.

<sup>1)</sup> O. Doebner, diese Berichte X, 1968.

<sup>2)</sup> Michler, diese Berichte IX, 400, 716 etc.

<sup>3)</sup> O. Fischer, diese Berichte IX, 1753; X, 952, 1623.