

Zur Kenntnis der stickstoffhaltigen Bestandteile der Pflanzengallen.

I. Mitteilung.

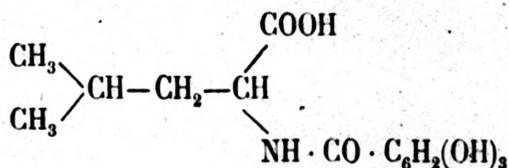
Von

M. Nierenstein.

(Aus dem biochemischen Laboratorium der Universität Bristol.)

(Der Redaktion zugegangen am 12. Juni 1914.)

Infolge des geringen Stickstoffgehaltes der Gallen ist derselbe kaum bisher berücksichtigt worden,¹⁾ so daß vielleicht folgende Mitteilung das Interesse für die stickstoffhaltigen Bestandteile der Pflanzengallen erwecken dürfte. Ich habe nämlich aus dem sog. Gallenwachs der Knoppern, den Gallen von *Quercus Aegilops* L., die durch den Stich von *Cynips calcis* hervorgerufen werden, eine schön krystallisierende Substanz erhalten, die wahrscheinlich ein linksdrehendes Galloyl-leucin



ist. Wie weit dieser Befund zur Erkenntnis des pathologischen Metabolismus der Pflanzen während der Gallenbildung beitragen wird, läßt sich einstweilen schwer beurteilen und halte ich diesbezügliche Erörterungen auch für verfrüht.

Gelegentlich einer Untersuchung des Knopperngerbstoffes,²⁾ über den ich gemeinsam mit Herrn Jan Jedlička an anderer Stelle ausführlich berichten werde, wurden im hiesigen Laboratorium ca. 800 g „Gallenwachs“ der Knoppern zur weiteren

¹⁾ Vgl. z. B. v. Stockert und Zellner, Diese Zeitschrift, Bd. 90, S. 497 (1914).

²⁾ Vgl. Nierenstein, Über Gerbstoffe. Verhandl. der d. Naturforscher usw. 85. Versammlung (Wien 1913), II. Teil, I. Hälfte, S. 368.

Verarbeitung auf Cyclogallipharsäure¹⁾ gesammelt. Die Extraktion der Knopperngallen erfolgte mittels Benzol oder Tetrachlorkohlenstoff in dem schon früher beschriebenen Extraktionsapparate.²⁾ Das so gewonnene Gallenwachs war von salbenartiger Konsistenz und hatte eine ausgesprochene gelbe Farbe, die durch etwas Chlorophyll verunreinigt war. Nach längerem Stehen schieden sich Krystalle, die mit der Zeit (ca. 2¹/₂ Jahre) einen größeren Krystallklumpen bildeten. Hierauf wurde mechanisch vom Gallenwachs getrennt und die Krystallmasse mit Petroläther gewaschen. Das Gewicht des so gewonnenen Rohmaterials betrug ca. 9 g. Das so gewonnene rohe Galloyl-leucin löst sich leicht in absolutem, schwerer in verdünntem Alkohol und noch schwerer in Benzol. Für seine Krystallisation eignet sich absoluter Alkohol, aus welchem Lösungsmittel es sich in schön ausgewachsenen prismatischen Nadeln ausscheidet. Mit Eisenchlorid gibt es die ausgesprochene Blaufärbung der Gallussäure, dagegen fällt die Cyankalireaktion für Gallussäure negativ aus.

Der Schmelzpunkt ist nicht scharf und liegt bei 234—238° unter Zersetzung und Kohlensäureentwicklung, wobei sich die Schmelze tief braun färbt.

0,1368 g Substanz	gaben	0,2758 g CO ₂	und	0,0766 g H ₂ O
0,2072 „	„	0,2419 „	„	0,1098 „
0,3950 „	„	16,5 ccm N	(769 mm, 21,5°)	
0,2679 „	„	10,7 „	(767 „ 16°)	
0,1806 „	„	7,2 „	(750 „ 14°)	

Ber. für C₁₃H₁₇O₆N:

C = 55,10%

H = 6,00%

N = 4,90%

Gefunden:

C = 54,91, 55,33%

N = 6,22, 5,93%

N = 4,84, 4,69, 4,63%

0,3648 g in 100 ccm Alkohol gelöst, drehten im 4,4 dm-Rohr bei 15° im Natriumlicht 0,92° nach links. $[\alpha]_D^{16} = -57,35^\circ$.

¹⁾ Vgl. Kunz-Kraus und Mitarbeiter, Archiv d. Pharm., Bd. 242, S. 256, 257 (1904), Bd. 245, S. 28 (1907), Bd. 248, S. 249, 398 (1910).

²⁾ Nierenstein, Darstellung, Untersuchung, Nachweis und Analyse der Gerbstoffe in Abderhaldens Handb. d. biochem. Arbeitsmethoden, Bd. 6, S. 149 (1912).

Im Einschmelzrohre mit 10%iger Salzsäure 4 Stunden lang erhitzt, läßt sich das Galloyl-leucin glatt in Gallussäure und d-l-Leucin spalten. Man erhält aber nur so ca. 82% (Mittel aus 2 Versuchen) der berechneten Gallussäuremenge, was wahrscheinlich auf die Zersetzung der Gallussäure beim Erhitzen mit Mineralsäuren beruht.¹⁾ Die Identifizierung der sorgfältig einige Male umkrystallisierten Spaltungsprodukte erfolgte durch ihre Schmelz- und Mischschmelzpunkte mit käuflichem d-l-Leucin und der Gallussäure. Für die letztere fand ich den in der Literatur angegebenen Schmelzpunkt, dagegen schmolz das d-l-Leucin bei 287—290° (korr.) im geschlossenen Kapillarrohre, was mit den Angaben von E. Fischer²⁾ (293—295° korr.) nicht recht übereinstimmt und wahrscheinlich darauf zu beziehen ist, daß mein Produkt nicht rein war. Ich habe daher auch die Benzoylverbindung dargestellt. Das so gewonnene Benzoyl-d-l-leucin schmolz bei 137—138° (korr.), was mit den Angaben in der Literatur übereinstimmte.³⁾

Versuche, das Galloyl-leucin zu synthetisieren, haben bis jetzt fehlgeschlagen, doch gedenke ich meine Untersuchungen in dieser Richtung fortzusetzen.

¹⁾ Geake und Nierenstein, Ber. d. d. chem. Gesellsch., Bd. 47, S. 891 (1914).

²⁾ Ber. d. d. chem. Gesellsch., Bd. 33, S. 2373 (1900).

³⁾ Abderhaldens biochem Handlexikon, Bd. 4, S. 570. (1911).