



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Ueber die Nicht-Eiweiss-Stickstoff Bestandteile der Schosslinge von Sasa paniculata
Author(s)	MIYAKE, K.
Citation	The journal of the College of Agriculture, Tohoku Imperial University, Sapporo, Japan, 4(6), 261-267
Issue Date	1911-12-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/12505
Type	departmental bulletin paper
File Information	4(6)_p261-267.pdf



Ueber die Nicht-Eiweiss-Stickstoff Bestandteile der Schösslinge von *Sasa paniculata*.

Von

K. Miyake.



Ueber die Nicht-Eiweiss-Stickstoffbestandteile der Bambusschösslinge liegen bis jetzt nur einige Forschungen vor. Die Untersuchungen von Y. Kozai¹⁾ führten zu dem Ergebnis, dass ausser dem Tyrosin, das in reichlicher Menge vorhanden ist, auch Asparagin, Guanin, Xanthin und Hypoxanthin in den frischen Bambusschösslingen nachzuweisen sind. Vor kurzem untersuchte auch G. Totani²⁾ die basischen Bestandteile der Bambusschösslinge und bewies, dass in denselben Adenin, Cholin und Betain in nachweisbaren Mengen enthalten sind. Diese Autoren beschäftigten sich aber in ihren Forschungen hauptsächlich mit den Schösslingen von *Phyllostachys mitis* Riv., während über die andern Bambus Spezies keine Studien vorliegen. Es erscheint von Interesse, auch diese in den Kreis der Untersuchung zu ziehen. Darunter wählte ich die Schösslinge der *Sasa paniculata* Shibata et Makino, welche in den nördlichen Provinzen in Japan wächst und untersuchte ihre Nicht-Eiweiss-Stickstoffbestandteile. Im folgenden will ich meine Resultate kurz berichten.

1) Bull. Imp. Coll. Agric. and Dendrol., Tokyo, 1 (1890), pp. 37—46.

2) Hoppe-Seyler Zs. physiol. Chem., Strassburg, 62 (1909), pp. 113—114; *ibid*, 70 (1911), pp. 388—490.

Die von mir untersuchten Sasaschösslinge hatten folgende quantitative Zusammensetzung:

	In 100 Teilen frischer Substanz	In 100 Teilen trockener Substanz
Wasser	91.35	
Asche	3.13	13.66
Protein	2.72	31.49
Fett	0.22	2.54
Roh-Faser	1.44	16.68
Stickstofffreier Extraktstoff	3.14	36.68
Gesamtstickstoff	0.54	5.04
Nicht-Eiweissstickstoff	0.13	1.79

Wie man daraus ersehen kann, ist die Menge des Nicht-Eiweissstickstoffs in meiner Probe nicht so gross als die von den Phyllostachysschösslingen, bei welchen nach Y. Kozai (l. c.) der Nicht-Eiweiss-Stickstoff ca. 70% des Gesamtstickstoffes einnimmt.

Isolierung der Purin Basen.

30 kg der von der Rinde befreiten, fein zerschnittenen und frischen Sasaschösslinge wurden mit Wasser 30 Minuten lang gekocht und unter starkem Druck abgepresst. Der Rückstand wurde noch einmal in derselben Weise behandelt. Die vereinigten Auszüge wurden mit nicht zu viel Bleiessig versetzt, wobei ein dicker Niederschlag entstand und dann nach 24 Stunden abfiltriert. Durch erstmalige Behandlung des Filtrates mit Schwefelsäure wurde das Blei ausgeschieden. Hierauf wurde die Flüssigkeit mit derselben Säure zu ungefähr 5% angesäuert und mit 10% Phosphowolframsäurelösung vollständig gefällt. Die dabei entstandene Phosphowolframsäurefällung wurde nach 24 Stunden abgesaugt, mit 5% Schwefelsäure gewaschen und getrocknet. Der Niederschlag wurde nun in wenig Wasser verteilt und mit Ueberschuss von Baryt verrieben. Das Gemisch wurde öfters umgerührt und 24 Stunden lang stehen gelassen und dann abgesaugt. Der Rückstand

wurde nochmals in Wasser verteilt und mit Baryt verrieben. Diese Operation wurde also zweimal wiederholt. Die vereinigten Filtrate wurden durch Kohlensäure vom überschüssigen Baryt befreit und abfiltriert. Nachdem die Flüssigkeit im Vacuum eingeengt worden war, wurde sie ammoniakalisch gemacht und sofort mit ammoniakalischer Silberlösung gefällt. Der Niederschlag wurde erwärmt, dann wieder erkalten gelassen, filtriert, mit ammonhaltigem Wasser ausgewaschen. Der Niederschlag wurde dann in bekannter Weise mit Salpetersäure (spec. Gew. 1.1) unter Zusatz von Harnstoff auf dem Wasserbad erwärmt und heiss filtriert. Das Filtrat blieb nach Zusatz von etwas Silbernitrat 12 Stunden lang stehen. Die Silberverbindungen wurden abgeschieden und dann abfiltriert.

Die abfiltrierte, salpetersaure Flüssigkeit wurde mit Ammoniak versetzt. Es entstand dabei eine weisse Fällung. Der Niederschlag wurde mit Salzsäure verrieben, vom ausgeschiedenen Silberchlorid abfiltriert, zu Syrup eingedampft und mit absolutem Alkohol behandelt, um den Ueberschuss von Salzsäure zu entfernen. Der Rückstand wurde mit Wasser gemengt und bei der Temperatur von 40° 24 Stunden lang stehen gelassen. Ein Teil ging dabei in Lösung über und hinterliess ein schwach gelblich gefärbtes Pulver, das in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser etwas leichter und in Ammoniak leicht löslich war. Es zeigte die Weidel'sche, sowie die Strecker'sche Reaktion, welche für Xanthin charakteristisch sind. Die Ausbeute betrug 0.095 g. Für die Analyse wurde das gereinigte Präparat im Vacuum bei 100° getrocknet.

0.0896 g Substanz gab 0.03288 g N.

N.

$C_5H_4N_4O_2$

Ber. . 36.84 %

Gef. 36.69 %

Nach den oben angegebenen Daten war es deutlich, dass das isolierte Pulver Xanthin war.

Die ausgeschiedenen Silberverbindungen wusch ich zunächst zur Entfernung der Salpetersäure mit kaltem Wasser aus, spülte sie dann mit heisser, verdünnter Ammoniakflüssigkeit vom Filter in einen Becher und digerierte sie längere Zeit auf dem Wasserbade. Dadurch wurde die Salpetersäure aus

der Doppelverbindung entfernt und die ursprüngliche Silberoxydverbindung regeneriert. Ich fügte zu dieser Ammoniakflüssigkeit etwas Silbernitrat hinzu, filtrierte nach dem Erkalten und wusch so lang mit kaltem Wasser aus, bis im Filtrat nach Zusatz von Salzsäure nicht die geringste Trübung von Chlorsilber zu bemerken war. Nun wurden die rein weissen Silberverbindungen in Wasser suspendiert und mit Schwefelammonium zersetzt. Aus der vom Schwefelsilber abfiltrierten klaren Flüssigkeit wurde nach Digestion mit Ammoniak auf dem Wasserbad ein Niederschlag abgeschieden. Der Schwefelsilberniederschlag wurde mit verdünnter Salzsäure ausgekocht und abfiltriert. Nach Sättigung dieses Filtrats mit Ammoniak zeigte sich nach einiger Zeit ein Niederschlag. Darauf vereinigte ich beide Niederschläge und trocknete bei 100°. Dieses schwach gelbliche Pulver war in Wasser unlöslich und gab die Capranica'sche Guaninreaktion. Die Menge des isolierten Pulvers war nicht so gross. Darum wurde dieses Pulver mit Pikrinsäure zum Pikrat verändert. Die Ausbeute an Pikrat betrug 0.079 g. Das Pikrat war in kaltem Wasser fast unlöslich, orangegelb und seidenglänzend. Es zersetzte sich bei 190°. Für die Analyse wurde es im Vacuum bei 100° getrocknet.

0.07 g Substanz gab 0.02072 g N.

N.

$C_5H_5N_5O$.	$C_6H_2(NO_2)_3OH$	Ber.	29.47 %
		Gef.	29.60 %

Gestützt auf den Analysenwert wurde das Pikrat als mit dem Guaninpikrat vollständig identisch erkannt.

Das ammoniakalische Filtrat wurde zur Vertreibung des Ammoniaks auf dem Wasserbade in der Platinschale zur Trockne eingedampft, der Rückstand in heissem Wasser aufgelöst, wieder eingedampft, und dann mit Wasser gelöst. Zu dieser wässerigen Lösung fügte ich kalte, gesättigte, wässrige Lösung von Natriumpikrat hinzu, dadurch entstand ein Niederschlag, den ich sofort filtrierte und mit Wasser wusch. Das auf die obige Weise hergestellte Pikrat krystallisierte nach der Umkrystallisation aus heissem Wasser in feinen gelben Nadeln und war in kaltem Wasser schwer, in siedendem Alkohol oder Wasser leichter löslich. Die Ausbeute betrug 0.2427 g. Der

Zersetzungspunkt des so gewonnenen Produktes liegt bei 280° . Für die Analyse wurde es im Vacuum bei 100° getrocknet.

0.1134 g Substanz gab 0.03498 g N.

N.

$C_5H_5N_5C_6H_2(NO_2)_3OH$	Ber.	30.77 %
	Gef.	30.85 %

Aus dem beobachteten Zersetzungspunkt und dem angeführten Analysenwert geht mit Bestimmtheit hervor, dass das isolierte Pikrat nichts anderes ist als das Adeninpikrat.

Die Mutterlauge des Adeninpikrats wurde mit Schwefelsäure angesäuert, die Pikrinsäure mit Äther entfernt und ammoniakalische Silberlösung hinzugefügt. Dabei wurde ein Niederschlag ausgefällt. Darauf wurde die Flüssigkeit abfiltriert, der Rückstand in Wasser suspendiert, mit Schwefelwasserstoff zerlegt und abfiltriert. Das Filtrat wurde eingedampft und der Rückstand in verdünnter Salpetersäure gelöst. Es schieden sich beim Erkalten wetzsteinförmige Krystalle aus. Diese waren in kaltem Wasser leicht löslich. Die Ausbeute betrug 0.0957 g. Für die Analyse wurde das gereinigte Präparat über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet.

0.0873 g Substanz gab 0.02824 g N.

N.

$C_5H_4N_4O \cdot HNO_3 + H_2O$	Ber.	32.28 %
	Gef.	32.35 %

Aus dem obigen Analysenwert wurden die Krystalle als mit Hypoxanthin-nitrat vollständig identisch gefunden.

Isolierung des Tyrosins und des Asparagins.

Das Filtrat vom Phosphowolframsäureniederschlag wurde, nach dem Entfernen der Schwefel- und Phosphowolframsäure durch Baryt und des Ueberschusses von Baryt durch Kohlensäure, im Vacuum eingeeengt. Es schied sich dabei das wohl bekannte Tyrosin aus. Aus heissem Wasser umkrystallisiert, bildeten sich seidenglänzende, büschelförmige Tyrosin Nadeln, die in Wasser sehr schwer löslich, in Alkohol und Aether fast unlöslich, dagegen

in Säuren und Alkalien leicht löslich waren. Die Ausbeute betrug 1.5 g. Die gewonnenen Kristalle gaben stark rote Färbung mit Millon'schem Reagens, schöne rote Färbung mit Diazobenzolsulfosäure in alkalischer Lösung und auch Piria'sche Reaktion mit einem Tropfen neutraler Eisenchloridlösung in warm konzentrierter Schwefelsäurelösung. Für die Analyse wurde es im Vacuum bei 100° getrocknet.

0.1037 g Substanz gab 0.0081 g N.

N.

$C_9H_{11}NO_3$

Ber.

7.73 %

Gef.

7.81 %

Alle diese Eigenschaften und der Analysenwert stimmen mit dem Tyrosin überein.

Aus der Mutterlauge des Tyrosins wurde ein durchsichtiger, grosser, prismatischer Krystall ausgeschieden, nachdem dieselbe im Vacuum noch eingengt und kalt stehen gelassen worden war. Die Ausbeute betrug 1 g. Für die Analyse wurde das gewonnene Produkt über konzentrierter Schwefelsäure im Vacuum getrocknet.

0.1 g Substanz gab 0.0187 g N.

N.

$C_4H_8N_2O_3 + H_2O$

Ber.

18.67 %

Gef.

18.70 %

Aus dem oben angegebenen Analysenwert ergab es sich deutlich, dass der isolierte Krystall Asparagin war.

Zusammenfassung der Resultate.

Aus 30 kg frischer Sasaschösslinge wurden folgende Mengen Nicht-Eiweissstickstoffverbindungen gewonnen:

Xanthin	0.095 g
Hypoxanthin	0.060 g
Adenin	0.090 g
Guanin	0.031 g
Tyrosin	1.500 g

Asparagin

1.000 g

Zum Schluss wünsche ich diese Gelegenheit zu benützen, Herrn Prof. Dr. K. Oshima für seine Anregung zu dieser Arbeit, wie auch für seinen mir freundlichst gewährten Rat und Beistand meinen tiefempfundenen Dank auszudrücken.
