

Zur Kenntniss der Zersetzungsprodukte des Leims

von C. Gachtgens.

(Der Redaction zugegangen am 31. Oktober.)

Der nachfolgenden Abhandlung muss ich im Hinblick auf die neuen und umfassenden Untersuchungen von Schützenberger⁽¹⁾ über die Zersetzung der Eiweisskörper und collagenen Substanzen, die Bemerkung vorausschicken, dass sie sich auf Versuche bezieht, die bereits im Jahre 1873 begonnen wurden. Nachdem sie zu einem vorläufigen Abschluss gebracht worden waren⁽²⁾, bin ich durch äussere Verhältnisse veranlasst worden, sie für längere Zeit zu unterbrechen und habe sie erst im letzten Sommersemester mit dem früher vorbereiteten Materiale wieder aufnehmen können, während mir — wie ich zu meinem Bedauern gestehen muss — die Arbeiten von Schützenberger erst am Schlusse desselben bekannt geworden sind.

Seitdem habe ich es aufgegeben, den Gegenstand meiner Untersuchung in dem früher beabsichtigten Umfange zu verfolgen und will letztere auf das seit längerer Zeit vorbereitete Material beschränken.

(1) P. Schützenberger, Untersuchungen über die Eiweisskörper. Erste Abhandlung. — Chemisches Centralblatt 1875, S. 614 ff.; S. 648 ff.

P. Schützenberger, Untersuchungen über die Eiweisskörper. Zweite Abhandlung. — loc. cit. S. 667 ff.

P. Schützenberger, Untersuchungen über die Eiweisskörper. Dritte Abhandlung. — loc. cit. S. 681 ff.; S. 696 ff.

P. Schützenberger, Untersuchungen über die Eiweisskörper. loc. cit. 1876, S. 280 ff.

P. Schützenberger et A. Bourgeois; Recherches sur la constitution des matières collagènes, Comptes rendus, t. 82, pag. 262, 1876.

(2) Sitzungsprotokoll der Dorpater medicinischen Gesellschaft vom 20. Oktober 1873; im V. Bande der Dorpater medicinischen Zeitschrift, S. 166 ff.

In meinen Versuchen wurde Gelatine (feinste, französische Gelatine, von der im Ganzen mehr als drei Kilogrammes verarbeitet wurden) in einem grossen, mit Rückflusskühler versehenen, Glasballon mit 2 Theilen Schwefelsäurehydrat und 8 Theilen Wasser vermischt, die Mischung auf dem Sandbade zum Kochen erhitzt und 6—12 Stunden im Sieden erhalten.

Nach eingetretener Abkühlung wurde Kalkmilch bis zu alkalischer Reaktion zugemischt, vom überschüssigen und schwefelsauren Kalk abgeseiht, der Rückstand ausgepresst, die vereinigten Flüssigkeiten mit überschüssigem Kalk 1 Stunde lang gekocht, darauf filtrirt und das Filtrat auf dem Wasserbade eingeeengt. Der dabei ausgeschiedene schwefelsaure und kohlen saure Kalk wurde durch Filtration entfernt, der gelöste Kalk durch Oxalsäure gefällt und der Ueberschuss der letzteren durch Kochen mit kohlen saurem Blei abgeschieden. Das Filtrat wurde mit Schwefelwasserstoff behandelt, der Schwefelwasserstoff-Ueberschuss verjagt und das Schwefelblei durch Filtration entfernt. (1)

Die in dieser Weise erhaltene Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbade bis zur Bildung einer Krystallhaut eingeeengt und dann für mehrere Tage an einem kühlen Orte der Krystallisation überlassen. In dieser Zeit war eine reichliche Menge krystallinischer Substanz aus dem dünnflüssigen Syrup ausgeschieden worden, die mittelst Filtration — meist durch Absaugen über einem kleinen Filter aus Leinwand in der Bunsen'schen Filtrir-Vorrichtung — von ihrer Mutterlauge getrennt wurde.

Das syrupartige Filtrat wurde mit kleinen Mengen absoluten Alkohols vermischt, dann in einem Ballon mit mehr Alkohol versetzt und damit geschüttelt, eine Trennung der ungelöst bleibenden Substanz von der alkoholischen Lösung abgewartet, letztere abgegossen, der Rückstand mit neuen Mengen absoluten Alkohols geschüttelt u. s. w.

Dieser Rückstand wurde in einer reichlichen Menge Wassers gelöst, mit Bleiessig unter Zusatz von Ammoniak ausgefällt,

(1) Vergl. Ritthausen, über die Glutaminsäure. — Journal für praktische Chemie, Band 99, S. 455, 1866.

der Niederschlag auf einem Filter gesammelt und ausgewaschen. Nachdem er in Wasser suspendirt worden war, zersetzte man ihn durch Schwefelwasserstoff, verjagte das überschüssige Gas und befreite die Flüssigkeit vom ausgeschiedenen Schwefelblei.

Das Filtrat wurde bei der Wärme des Wasserbades mit einer überschüssigen Menge von kohlensaurem Baryt behandelt, dann filtrirt und die hellgelbe, klare Flüssigkeit auf dem Wasserbade eingeeengt. Indem man jetzt mit absolutem Alkohol fällte, wurde ein reichlicher, klebriger, den Wänden des Gefässes anhaftender Niederschlag und in der Flüssigkeit schwimmende weisse Flocken erhalten.

Nach längerem Stehen hatte sich die Flüssigkeit vollkommen geklärt, sie wurde von ihrem harten, gelbbraunen Bodensatze abgossen, letzterer in Wasser gelöst, die Lösung filtrirt und auf dem Wasserbade eingeeengt. Dann wurde zum zweiten und zum dritten Male mit Alkohol gefällt, der Niederschlag in Wasser gelöst, mit verdünnter Schwefelsäure unter Vermeidung eines grösseren Ueberschusses ausgefällt, dann filtrirt und das Filtrat in der Siedhitze mit frischgefälltem Kupferoxydhydrat gesättigt.

Da die kochend filtrirte, dunkelgrüne Lösung, nachdem sie auf dem Wasserbade eingeeengt worden war, auch nach mehreren Tagen keine Neigung zur Krystallisation zeigte, behandelte man sie mit etwas Wasser, zersetzte durch Schwefelwasserstoff, entfernte, unter Erwärmung auf dem Wasserbade, mittelst Baryt eine kleine Menge Schwefelsäure und sättigte das Filtrat in der Siedhitze aufs Neue mit Kupferoxydhydrat.

Jetzt wurde eine tiefblaue Flüssigkeit erhalten, die man heiss filtrirte und die beim Erkalten, unter allmählicher Entfärbung der Lösung, sofort schön himmelblaue, krystallinische Körnchen und Krusten abzusecheiden begann. (1) Diese bestanden, wie die mikroskopische Untersuchung ergab, aus langen, feinen, zu kugelförmigen Körpern in höchst zierlicher Weise aggregirten Nadelchen und zeigten daher die charakteristischen Formen des **asparaginsauren Kupfers**.

(1) Vergl. Dorpater medicinische Zeitschrift, Bd. V, S. 166 ff.

Die Krystalle waren unlöslich in kaltem, schwerlöslich in heissem Wasser, unlöslich in Alkohol. Suspendirte man sie in Wasser und zersetzte durch Schwefelwasserstoff, so erhielt man nach Entfernung des Schwefelkupfers eine farblose oder schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit, die beim Verdunsten über Schwefelsäure weisse Krystallkrusten ausschied. Diese bestanden, nach der mikroskopischen Untersuchung, aus feinen, durchsichtigen und farblosen Blättchen, welche auf dem Platinblech unter starkem Aufblähen und mit dem Geruche nach versengten Haaren verbrannten und falls durch wiederholtes Umkrystallisiren für gehörige Reinheit gesorgt war, keinen Rückstand hinterliessen. Löste man sie in heissem Wasser, sättigte ihre kochende Lösung mit Kupferoxyhydrat, so lieferte das heisse Filtrat beim Erkalten wiederum die charakteristischen Nadeln des Kupfersalzes.

Bei der Elementar-Analyse dieser Substanz hatte ich anfangs — einer Angabe von Ritthausen⁽¹⁾ folgend: dass die von ihm aus Legumin und Conglutin gewonnene Asparaginsäure, wenn sie über Schwefelsäure getrocknet ist, bis 160° und darüber erhitzt werden kann, ohne einen merklichen Gewichtsverlust zu erleiden — mein Untersuchungsobjekt zunächst im Exsiccator trocknen lassen und es dann auf kurze Zeit dem Trockenschranke bei einer Temperatur, die auf circa 140—150° angestiegen war, anvertraut. Diese Zeit war ausreichend gewesen, um einen grossen Theil der Substanz zu zersetzen, was mir eine beträchtliche Einbusse an Untersuchungsmaterial verursacht hat.

Ebensowenig trafen für mehrere Präparate des Kupfersalzes meiner Substanz die Temperaturgrade zu, bei welchen nach Dessaignes⁽²⁾ und Ritthausen⁽³⁾ asparaginsaures Kupfer getrocknet werden kann, ohne sich zu zersetzen. Letzterer fand, dass man erst bei etwa 150° eine Beständig-

(¹) Ritthausen, Asparaginsäure und Glutaminsäure, Zersetzungsprodukte des Legumins und Conglutins beim Kochen mit Schwefelsäure. Journal für praktische Chemie, Bd. 107, S. 225.

(²) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 83, S. 86.

(³) Ritthausen, Journal für praktische Chemie, Bd. 107, S. 236.

keit im Gewichte erreichte, wesshalb er später nur bei Temperaturen von 150—156 ° C. trocknete; denn wenn das lufttrockene Salz nur bei 110 ° getrocknet worden war, so ergaben sich bei der Bestimmung des Wassergehalts keine befriedigenden Resultate. Bei 160 ° oder wenigen Graden darüber trat, indem sich die Substanz braun färbte, Zersetzung ein. Dagegen hat Dessaignes, um seine Präparate wasserfrei zu erhalten, bis auf 160 ° C. erwärmt, ihnen aber auch $\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser mehr zugeschrieben, als Ritthausen für lufttrockenes asparaginsaures Kupfer berechnet hat. Nach Schaal⁽¹⁾ fängt dieses Salz aber schon bei 130 ° an sich zu zersetzen.

Dieser letztern Angabe entsprach ungefähr das Verhalten, das ich bei mehreren Präparaten meiner Darstellung beobachtete, indem bei der Erwärmung auf die von Ritthausen bezeichneten Temperaturgrade rasche Zersetzung eintrat.

Wurde dagegen bei niedrigeren Temperaturen getrocknet, so blieben die abgegebenen Wassermengen unter dem Werthe, der von der Formel $C_4 H_5 NO_4 Cu + 4\frac{1}{2} H_2 O$ d. i. 29,41 % Wasser gefordert wird.

So wurden beispielsweise 0,5016 Gr. des lufttrocknen Kupfersalzes anhaltend bei 120 ° getrocknet, wobei sie 0,1275 an Gewicht verloren, also 25,42 % Wasser abgegeben hatten. In diesem Zustande wurde die Substanz der Elementar-Analyse unterworfen. Unter der Voraussetzung, dass sie in der That asparaginsaures Kupfer mit $4\frac{1}{2}$ Mol. Wasser war, musste sie beim Trocknen bei 120 ° noch 3,99 % d. i. 0,0200 Wasser zurückgehalten haben, die also noch von dem Gewichte des Untersuchungsobjectes in Abzug zu bringen sind.

Dann ergeben sich als Resultate der Elementaranalyse, bei welcher die Substanz in Platinschiffchen mit Kupferoxyd und vorgelegtem metallischen Kupfer verbrannt wurde, folgende Zahlen: {

0,3541 Kupfersalz gaben	0,3155 CO ₂ = 0,0860 C
	0,0998 H ₂ O = 0,0111 H
	0,1423 CuO = 0,1136 Cu

(¹) Neues Handwörterbuch der Chemie, 1. Band, 1874, S. 820.

Daraus ergibt sich die procentische Zusammensetzung:
für $C_4 H_5 NO_4 Cu$

	berechnet	gefunden
		1.
C	24,69	24,29
H	2,57	3,13
Cu	32,61	32,08

Bei einem andern Versuche wurde das Kupfersalz zuerst bei geringerer Wärme getrocknet und dann eine halbe Stunde lang auf 145° erhitzt, wobei zwar Verfärbung der hellblauen Substanz in grün, aber keine Zeichen eigentlicher Zersetzung eintraten. Auch in diesem Falle waren nur 26,23% Wasser abgegeben, also unter der früheren Voraussetzung noch 3,18% Wasser zurückgehalten worden. 0,1589 Gr. dieser Substanz lieferten im Sauerstoffströme verbrannt 0,0637 Gr. CuO d. i. 0,0509 Cu oder 32,03%, während die Theorie für wasserfreies asparaginsaures Kupfer 32,61% fordert. Veranschlagt man aber die untersuchte Substanz unter der Annahme, dass ihr noch 3,18% Wasser angehaftet hätten, im wasserfreien Zustande, so ergibt die Rechnung 33,46% Cu.

In einem dritten Falle liess sich dagegen das Kupfersalz der in der angegebenen Weise, aber aus einem andern Gelatine-Präparate dargestellten Substanz, nachdem es wiederholten Umkrystallisierungen unterworfen war, bis auf 150° erwärmen, ohne zersetzt zu werden.

0,2752 Gr. des lufttrockenen Salzes wurden zunächst bei 120° so lange getrocknet, bis sich bei weiterem Erwärmen auf diese Temperatur das Gewicht constant zeigte. Es hatte dabei 23,91% Wasser abgegeben und wurde dann allmählich auf 130° und 150° erhitzt. Nach dem Abkühlen im Exsiccator gewogen, liess sich ein weiterer Gewichtsverlust von (im Ganzen) 29,19% Wasser nachweisen und als auf's Neue eine halbe Stunde getrocknet wurde, stieg der Gewichtsverlust auf 29,69% (gefordert 29,41).

0,1927 der in dieser Weise getrockneten Substanz gaben bei der Verbrennung im Platinschiffchen mit Kupferoxyd und vorgelegtem metallischen Kupfer:

0,1683 CO₂ == 0,0458 C.

0,0561 H₂O == 0,0062 H.

0,0791 CuO == 0,0632 Cu.

Daraus ergibt sich als procentische Zusammensetzung:

	berechnet	gefunden		
		II.	I.	Mittel
C.	24,69	23,83	24,29	24,06
H.	2,57	3,23	3,13	3,18
Cu.	32,61	32,77	32,08	32,43

Auf Grundlage der mitgetheilten Beobachtungen dürfte die Existenz der Asparaginsäure unter den Zersetzungsprodukten des Leims als erwiesen betrachtet werden und in jüngster Zeit ist sie auch von Hofmeister,⁽¹⁾ aus den letzteren isolirt worden.

Es findet sich also die Reihe Cu H₂₀-1 NO₄ ausser durch die Glutaminsäure — die Schützenberger und Bourgeois⁽²⁾ unter den Zersetzungsprodukten des Leims mit Barythydrat in Spuren aufgefunden haben wollen,⁽³⁾ — auch noch durch die Asparaginsäure vertreten, deren Menge indessen ebenfalls nur unbedeutend sein kann. Dem meiner Schätzung nach sind aus drei Kilogrammes durch Schwefelsäure zersetzten Leims ungefähr zwei Grammes Asparaginsäure gewonnen worden d. h. eine Menge, die im Vergleiche mit den gleichzeitig dargestellten Quantitäten an Leucin, Glycocoll u. s. w., einen geringen Bruchtheil beträgt.

(1) Beiträge zur Kenntniss der Amidosäuren. Sitzungsbericht der k. Akademie der Wissenschaften, 1877; Bd. 75, Sep.-Abdr., S. 12.

(2) Schützenberger et Bourgeois, loc. cit., S. 362.

(3) Aus den, bei der Darstellung von Asparaginsäure abgeschiedenen Mutterlaugen habe ich ein Kupfersalz erhalten, das wegen seiner Krystallform etc. nicht mit asparaginsaurem Kupfer verwechselt werden konnte. Dieses Salz, das ich wegen des häufigen Nebeneinander-Vorkommens von Asparaginsäure und Glutaminsäure für glutaminsaures Kupfer halten musste, wurde aufbewahrt, ohne bisher näher untersucht zu werden, da seine geringe Menge wenig Aussicht auf ein brauchbares Untersuchungsergebniss gab. Mit Rücksicht auf die erwähnte Angabe von Schützenberger und Bourgeois ist wohl nicht daran zu zweifeln, dass dieses Salz in der That glutaminsaures Kupfer ist.

Dabei kann zugegeben werden, dass die für den qualitativen Nachweis berechnete Darstellungsmethode in quantitativem Sinne ungenügende Resultate geliefert hat; aber diese werden ausreichen, um auch in Betreff der Asparaginsäure die Beobachtungen von Schützenberger und Bourgeois zu unterstützen, aus welchen sie den Schluss ziehen, dass für die Zusammensetzung des Leims die Glieder der Reihe $C_nH_{2n-1}NO_4$ wenig in Betracht kommen.

An den Nachweis der Asparaginsäure unter den Zersetzungsprodukten des Leims, der die Beziehung jenes Stoffes zu den stickstoffhaltigen Geweben und Nahrungsmitteln des Thierkörpers verallgemeinerte, knüpfte sich für mich noch das physiologische Interesse der Frage: ob die Asparaginsäure (und Glutaminsäure) ebenso wie Leucin und Tyrosin (und Glycocoll), durch die Einwirkung von Verdauungssäften bei Körpertemperatur aus den Substanzen erhalten werden könnten, aus welchen sie auf künstlichem Wege durch Kochen mit Schwefelsäure gewonnen werden.

Zur Lösung dieser Frage empfahlen sich zwar weder der Leim noch die thierischen Proteinstoffe; aber von den pflanzlichen Eiweisskörpern, namentlich dem Kleber, liess sich eine günstigere Ausbeute an Asparaginsäure erwarten.

Es musste dann weiter ermittelt werden, ob Asparaginsäure in gleicher Weise wie die von Schultzen und Nencki⁽¹⁾ geprüften Amidosäuren (Leucin und Glycocoll) im thierischen Stoffwechsel in Harnstoff umgewandelt werde, und endlich mussten, der von Schultzen⁽²⁾ mitgetheilten Beobachtung gegenüber, dass die Fütterung von Methylglycocoll aus den Excrementen der Hülmer die Harnsäure verschwinden lasse, die Schicksale der «Vorstufen des Harnstoffs» bei solchen Thieren geprüft werden, deren Stickstoffkreislauf nicht mit dem Harnstoff, sondern vorzugsweise mit der Harnsäure abschliesst.

(1) O. Schultzen und M. Nencki: Die Vorstufen des Harnstoffs im thierischen Organismus. Zeitschr. f. Biologie, Bd. 8, 1872, S. 124.

(2) O. Schultzen: Die Entstehung des Harnstoffs im Thierkörper. Ber. d. d. chem. Gesellschaft, 5. Jahrg. 1872, S. 581.

Diese Fragen sind inzwischen zum Theil durch die Mittheilung von Radziejewski und Salkowski,⁽¹⁾ namentlich aber durch die Arbeiten von v. Knieriem⁽²⁾ beantwortet worden.

Auf Grundlage derselben darf man der Asparaginsäure im qualitativen Sinne eine ähnliche Betheiligung am Stoffwechsel zuschreiben, wie dem Leucin und Glycocoll; in quantitativer Beziehung kommt aber natürlich auch hier die vorher erörterte Erwägung in Betracht: dass unter den Zersetzungsprodukten der stickstoffhaltigen Substanzen — zum wenigsten der animalischen — Leucin und Glycocoll einen ungleich grösseren Bruchtheil bilden, als Asparaginsäure.

Während darüber kein Zweifel bestehen kann, muss die endgültige Entscheidung einer andern Frage: ob nämlich aus der Zersetzung des Leims entstandene Asparaginsäure mit den aus anderen Quellen, namentlich aus den verschiedenen Eiweisskörpern (thierischen und pflanzlichen) herstammenden Asparaginsäuren, identisch ist, einer späteren Untersuchung vorbehalten werden.

Dem bei einem Vergleiche der mitgetheilten eigenen Beobachtungen über die Temperaturgrade, bei welchen Zersetzung der Asparaginsäure und namentlich ihres Kupfersalzes eintrat, mit den Angaben anderer Forscher, fällt es schwer, die bereits angedeuteten Differenzen lediglich einem verschiedenen Grade der Reinheit der Untersuchungsobjekte zuzuschreiben.

(1) S. Radziejewski und E. Salkowski: Bildung von Asparaginsäure bei der Pankreasverdauung. Ber. d. d. chem. Gesellschaft, 7. Jahrgang, 1874, S. 1050.

(2) W. v. Knieriem: Beiträge zur Kenntniss der Bildung des Harnstoffs im thierischen Organismus. Zeitschrift für Biologie, Bd. X, 1874, S. 363.

W. v. Knieriem: Asparaginsäure, ein Produkt der künstlichen Verdauung von Kleber durch die Pankreasdrüse. Zeitschrift für Biologie, Bd. XI, 1875, S. 199.

W. v. Knieriem: Ueber das Verhalten der im Säugethierkörper als Vorstufen des Harnstoffs erkannten Verbindungen zum Organismus der Hühner. Zeitschr. f. Biologie, Bd. 13, 1877, S. 36.

Es erscheint dann nicht unwahrscheinlich, dass die unter einander abweichenden Beobachtungen bedingt sein mögen durch die Verschiedenheit der Muttersubstanzen, aus welchen die Asparaginsäuren dargestellt waren, eine Vorstellung, die durch die nachfolgende Zusammenstellung einiger Angaben über diese Verhältnisse erläutert werden soll.

Dessaignes⁽¹⁾ trocknete asparaginsaures Kupfer (die Asparaginsäure dargestellt aus Asparagin durch Erhitzen mit Salzsäure) bei 160°, bei welcher Temperatur das hellblaue Salz eine grüne Farbe annahm, sich aber nicht zersetzte. Es verlor dabei 31,78% Wasser.

Ritthausen⁽²⁾ musste seine Kupfersalze (die Asparaginsäure gewonnen durch Zersetzung des Conglutins aus Mandeln und Lupinen beim Kochen mit Schwefelsäure) bei 140° und 150° trocknen, um im Mittel aus vier Beobachtungen 29,09% Wasser zu erhalten. Bei 160° oder wenigen Graden darüber trat unter Braunfärbung Zersetzung ein.

Von Knieriem⁽³⁾ trocknete asparaginsaures Kupfer (gewonnen aus Weizenkleber durch Pankreasverdauung) bei 155° und erhielt im Mittel aus zwei Beobachtungen 29,03% Wasser.

Pott⁽⁴⁾ konnte lufttrockenes und einmal aus heissem Wasser umkrystallisirtes asparaginsaures Kupfer (erhalten aus Conglutin durch Einwirkung von übermangansaurem Kali) bei 145—150° trocknen. Dabei verlor es sein frisches Aussehen, wurde mattblau und gab 29,09% Wasser ab.

Nach Schaal⁽⁵⁾ fängt asparaginsaures Kupfer (Darstellung nicht angegeben) schon bei 130° an sich zu zersetzen.

Radziejewski und Salkowski⁽⁶⁾ trockneten asparaginsaures Kupfer (gewonnen aus Blutfibrin durch Pankreasverdauung) anhaltend bei 115° und bestimmten 29,59% Wasser.

(¹) loc. cit.

(²) loc. cit.

(³) Zeitschrift für Biologie, Bd. XI, S. 203.

(⁴) Journal für praktische Chemie, Bd. VI, S. 91, 1872.

(⁵) Neues Handwörterbuch der Chemie, Bd. I, S. 820.

(⁶) loc. cit.

Hofmeister (¹) gewann beim Trocknen eines luft-trockenen Präparates (aus gereinigter käuflicher Asparaginsäure) bei 115° 29,76° Wasser, während er für das aus Leim durch Kochen mit Schwefelsäure u. s. w. dargestellte Kupfersalz den Wassergehalt, allem Anscheine nach, nicht bestimmt hat. Seine Angabe, dass asparaginsaures Kupfer nach dem Trocknen rasch wieder aus der Luft Wasser anzieht und dass die Temperatur, bei der es sein Krystallwasser verliert, jener, bei der es bereits Zersetzung erleidet, sehr nahe liegt, aus welchem Grunde man die Temperatur beim Trocknen zwischen 115° und 120° halten solle, kann ich nach eigenen Erfahrungen bestätigen. Aus meinen Leimpräparaten habe ich aber durch anhaltendes Trocknen bei 120° nicht mehr als circa 25—26° Wasser entfernen können.

Die oben erörterte Frage wird daher durch eine besonders auf sie gerichtete Untersuchung entschieden werden müssen.

Das Filtrat von dem Bleiessigniederschlage, aus dessen Zersetzung die Asparaginsäure gewonnen worden war, wurde auf dem Wasserbade eingeeengt und zur Entfernung des, bei der Fällung mit Bleiessig angewandten, Ammoniaks mit einer reichlichen Menge krystallisirten Barythydrats versetzt. Dann wurde die Mischung, unter häufigem Umrühren, über der Gasflamme einer mässig gehaltenen Wärme ausgesetzt, bis durch den Geruch erkennbares Ammoniak nicht weiter entwich.

Darauf wurde der grösste Theil des gelösten Bleis durch Schwefelwasserstoff gefällt und vom Schwefelblei abfiltrirt; in dem Filtrate wurden der Rest des Bleis und der zugemischte Baryt durch Schwefelsäure niedergeschlagen und durch Filtration entfernt.

Um die basischen Bestandtheile möglichst vollständig abzuschneiden, wurde die Schwefelsäurehaltige Lösung, in welcher bei einer vorläufigen Probe Kaliumwismuthjodid einen starken Niederschlag erzeugt hatte, mit diesem Reagens ausgefällt.

(¹) loc. cit S. 11 und 12.

Man liess den reichlichen, rothgelben, flockigen Niederschlag sich auf dem Boden des Gefässes, das an einen kalten Ort gestellt worden war, sammeln, decantirte und versetzte die abgessene Flüssigkeit, so lange Fällung erfolgte, mit Barytlösung. Der abgeschiedene schwefelsaure Baryt wurde durch Filtration entfernt.

Nachdem die Bearbeitung soweit gediehen war, musste die Untersuchung, da ich meine Arbeitsstätte wechselte, zeitweilig unterbrochen und das Material — in dem Zustande in dem es sich gerade befand — in eine möglichst gut transportable Form gebracht werden.

Zu dem Zwecke wurde die Lösung auf dem Wasserbade eingeeengt und der klare, bräunliche Syrup mit absolutem Alkohol vermischt. Bei reichlich angewandtem Ueberschusse an Alkohol, trat Fällung einer weissen Substanz in beträchtlicher Menge ein, die von der alkoholischen Lösung durch Filtration getrennt wurde. Letztere wurde auf dem Wasserbade bis zur Syrupconsistenz eingeeengt und sowohl der durch Alkohol gefällte, als auch der durch Abdampfen der alkoholischen Lösung erhaltene Theil in besondere, mit gut schliessenden Glasstopfen versehene Gläser gebracht und mit Thierblase verschlossen.

Als ich ein halbes Jahr später das Gefäss, welches den aus der alkoholischen Lösung gewonnenen Syrup enthielt, öffnete, fand sich in letzterem eine weiche Krystallmasse abgeschieden, die zunächst abfiltrirt und daun über Fliesspapier ausgebreitet wurde.

Von dem grössten Theile ihrer Mutterlauge in dieser Weise befreit, wurde sie in Wasser gelöst, mit Thierkohle entfärbt, auf dem Wasserbade eingeeengt und in den Exsiccator über Schwefelsäure gebracht.

Hier schieden sich grosse Drusen schöner, weisser Krystalle aus, die unter dem Mikroskop die Form von vierseitigen Prismen zeigten und nur mit sehr wenigen sechsseitigen Tafeln untermischt waren.

Diese Krystalle wurden von der salbenartigen Grundmasse durch Absaugen im Bunsen'schen Filtrirapparate mit-

telst eines Leinwandconus geschieden, noch einmal über Fliesspapier ausgebreitet, nach dem Trocknen in Wasser gelöst, die Lösung filtrirt, bis zum Syrup abgedampft und der Krystallisation überlassen.

Nachdem diese erfolgt war, wurde in warmem Weingeist gelöst, dieser auf mässig erwärmtem Wasserbade verjagt und der Rückstand in den Exsiccator über Schwefelsäure gebracht. Hier schieden sich bald prismenförmige Krystalle ab und der ganze Syrup erstarrte rasch zu einem festen Krystallbrei.

Da diese Krystallmasse einen reichlichen Gehalt an Jod zeigte, so wurde sie aufs Neue in Wasser gelöst, auf dem Wasserbade mit kohlensaurem Silber behandelt, dann filtrirt, das gelöste Silber durch Schwefelwasserstoff entfernt, abermals filtrirt und in einer Probe die vollständige Entfernung von Jod konstatiert.

Die jodfreie Lösung wurde auf dem Wasserbade, zuletzt über Schwefelsäure eingedunstet, wobei rasche Krystallisation eintrat; dann löste man in warmem Weingeist, verdampfte aufs Neue und überliess den Rückstand über Schwefelsäure der Krystallisation. Nachdem letztere soweit vorgeschritten war, dass die Masse die Consistenz einer dicken Salbe angenommen hatte, brachte man sie in dünner Schicht auf Thonplatten und wiederholte diese Operation mit der aus Wasser aufs Neue umkrystallisirten Substanz ein zweites Mal.

So gewann man einen pulverigen, schneeweissen Körper, der abermals aus Wasser und kaltem 60% Alkohol umkrystallisirt, nichtsdestoweniger eine geringe Menge anorganischer Substanz enthielt. Sie betrug für die meisten Präparate 1,1% in einem, das weiterer Umkrystallisirung unterworfen worden war, 0,6% auf die bei 110° getrocknete Substanz berechnet.

Auf dem Platinblech erhitzt, verbreitete der Körper den Geruch nach verbrannten Haaren; schmolz bei weiterem Erhitzen unter Blasenbildung zu einer schwach gelblich gefärbten Flüssigkeit, fing dann an zu verkohlen und erzeugte eine stark aufgeblähte, poröse Kohle. Nach dem Weissglühen hinterblieb ein leichter Anflug von weisser anorganischer

Substanz. Beim Erhitzen im Glasröhrchen wurde ein weisses Sublimat gewonnen.

Er löste sich in der geringsten Menge kalten Wassers zu einer neutral reagirenden Flüssigkeit, aus der er nach dem Einengen auf dem Wasserbade in der Form durchscheinender, glasheller Tafeln (meist von rhombischer Gestalt mit abgerundeten Ecken) und Prismen herauskrystallisirte. In kaltem 60% Weingeist war er ebenfalls löslich und in Bezug auf Härte und Sprödigkeit und in der Eigenschaft beim Krystallisiren ziemlich fest den Wänden des Gefässes anzuhalten, gleich er dem Glycocoll.

Wenn die Substanz anhaltend bei 110° getrocknet worden war, so blieb das Gewicht bei weiterem Erwärmen auf diese Temperatur constant. In diesem Zustande wurde sie der Elementaranalyse durch Verbrennen im Platinschiffchen im Luft- und Sauerstoff-Strome mit Kupferoxyd und vorgelegtem metallischen Kupfer unterworfen.

Zur Erläuterung der nachfolgenden Zahlen muss bemerkt werden, dass sie sich auf aschefreie Substanz beziehen, deren Gewicht durch Abzug des im Platinschiffchen restirenden geringen Theiles unverbrennlicher von der vor der Verbrennung gewogenen Masse bestimmt wurde. Ferner: dass die 1., 2. und 6. Analyse mit einer durch dieselbe Darstellung gewonnenen Substanz angestellt wurden. Aus der gleichen Darstellung stammt auch das Untersuchungsobject der 3. Analyse, das aber weiteren Umkrystallisierungen aus Wasser und Weingeist, abermaligem Auftragen in salbenartigem Zustande auf die Thonplatte u. s. w. unterworfen worden war. In Folge dieses Verfahrens betrug in diesem Falle der Gehalt an Asche bloss 0,6%. Dagegen wurde die Substanz, die zu der 4. und 5. Analyse gedient hat, aus den Mutterlaugen dargestellt, die man durch Auskochen der zur Reinigung benutzten Thonplatten mit Wasser gewann. Die wässrigen Auszüge wurden vereinigt, filtrirt, auf dem Wasserbade eingeeengt und der Krystallisation überlassen. Die erhaltene krystallinische Masse wurde einem dem oben beschriebenen ähnlichen Reinigungsverfahren, ebenfalls unter Benutzung der

Thionplatten, unterworfen und als Endprodukt dieser Behandlung ein weisser, krystallinischer Körper gewonnen.

Letzterer wurde wiederholt mit heissem, 90° Alkohol extrahirt, die alkoholische Lösung heiss filtrirt, der Alkohol verjagt, der Rückstand der Krystallisation überlassen, die Krystalle zwischen Fliesspapier ausgepresst und aus Wasser umkrystallisirt. Wenn man diesen Körper in Wasser löste, die Lösung bei gelinder Wärme einengte, so schieden sich Krystalle aus, die unter dem Mikroskop durchweg — ohne Beimischung anderer Formen — die Gestalt sehr schöner, grösserer und kleinerer Prismen zeigten.

Es gaben bei der Elementaranalyse:

- 1) 0,1736 Gr. — 0,2886 CO₂ = 0,0787 C
0,1211 H₂O = 0,0135 H
- 2) 0,2468 Gr. — 0,4071 CO₂ = 0,1110 H
0,1722 H₂O = 0,0191 H
- 3) 0,2970 Gr. — 0,4918 CO₂ = 0,1341 C
0,2000 H₂O = 0,0222 H
- 4) 0,3093 Gr. — 0,5089 CO₂ = 0,1388 C
0,2196 H₂O = 0,0244 H
- 5) 0,2684 Gr. — 32 Ccm. N₂gas bei 16,4 T und 763 Bst.
entsprechend 0,0380 N.
- 6) 0,2788 Gr. — 34,8 Ccm. N₂gas bei 18,8 T und 757 Bst.
entsprechend 0,0398 N.

Diese Bestimmungen führen zu der empirischen Formel
C₄₁ H₂₃ N₃ O₆:

	gefunden						berechnet	
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	Mittel	
C	45,33	44,98	45,15	44,88	—	—	45,09	45,05
H	7,76	7,75	7,48	7,89	—	—	7,72	7,85
N	—	—	—	—	14,17	14,29	14,23	14,33
O	—	—	—	—	—	—	32,96	32,77
							100,00	100,00

Da durch die mitgetheilten Analysen das Versuchsmaterial aufgebracht worden war, so bin ich vor der Hand nicht im Stande gewesen Bestimmungen, die über das Mole-

kulargewicht des untersuchten Körpers oder seine Constitution Aufschluss geben konnten, auszuführen.

Aber auf Grundlage der neuen Untersuchungen Schützenbergers über die krystallinischen Produkte der Zersetzung von Eiweisskörpern und collagenen Substanzen mit Barythydrat, und im Anschluss an die Angabe von Henninger:⁽¹⁾ «dass nach der Beobachtung von Schützenberger die Amidosäuren eine grosse Neigung zeigen, nach bestimmten Verhältnissen zusammen zu krystallisiren», wird es gestattet sein, über die muthmaassliche Constitution des Objectes meiner Analysen ein paar Bemerkungen auszusprechen.

Als Produkte der durchgreifenden Spaltung, welche das Leim-Molekul beim Erhitzen auf 150—200° mit Barythydrat in einem hermetisch geschlossenen Gefässe erfährt, sind nämlich von Schützenberger und Bourgeois⁽²⁾ angegeben worden: Glycocoll (20—25% des melange amidé), Alanin $C_3H_7NO_2$, Amidobuttersäure $C_4H_9NO_2$, Spuren von Glutaminsäure und (mehr als 50%) Glieder der Reihe $C_nH_{2n-1}NO_2$, in welcher n 4, 5 und 6 bedeutet.

Bei der grossen Neigung der Amidosäuren nach bestimmten Verhältnissen zusammen zu krystallisiren, könnte man sich nun die Substanz $C_{11}H_{23}N_3O_6$ dadurch entstanden denken, dass sich äquivalente Mengen von $C_3H_7NO_2$, von $C_4H_9NO_2$ und $C_4H_7NO_2$ (zusammen = $C_{11}H_{23}N_3O_6$) zu einem krystallinischen Körper vereinigten.

Innerhalb dieser Verbindung muss dem Zusammenhange jener drei Bestandtheile ein Grad von Festigkeit zukommen, der durch das umständliche von mir angewandte Reinigungsverfahren nicht gelockert wurde, und sich auch darin bewährte, dass die drei Componenten (man vergl. die Analyse 4 und 5) einem andern krystallinischen Gemenge durch kochenden 90% Alkohol entzogen wurden und aufs Neue zusammen (zu einem unter dem Mikroskope durchweg gleichartig-Formen zeigenden Produkte) krystallisirten.

(1) A. Henninger, aus Paris, 31. Januar 1877. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, N. Jahrgang 8, 25.

(2) loc. cit. S. 263.

Mit dieser Auffassung folge ich einerseits dem Vorgange von Schützenberger, der bei der Beschreibung des Untersuchungsganges, dem ein aus der Behandlung von coagulirtem Albumin bei 150° mit Baryhydrat erhaltenes Amidogenie unterworfen war, einer krystallinischen Substanz erwähnt, ⁽¹⁾ deren Analyse einen Gehalt von 45.49 C (oder 44.49 C?) ⁽²⁾ und 7.89 H ergab, und die er für ein Gemenge von Alanin, Buttersäureleucin und Buttersäureleucin hielt.

Andererseits findet sie eine Stütze in der Thatsache, dass aus den Mutterlaugen des analysirten Körpers Substanzen gewonnen wurden, deren Zusammensetzung derjenigen, welche einzelnen der ihm zugeschriebenen Componenten zukommen, wenigstens nahestand.

So erhielt man durch Auskochen der Thonplatten, auf welchen das Object der ersten und zweiten Analyse abgedrückt worden war, eine krystallinische Substanz, die im gereinigten Zustande der Elementaranalyse unterworfen, 42.65 C und 7.86 H lieferte. Eine ähnliche Zusammensetzung zeigte eine krystallinische Masse, die gleichfalls aus den in die Thonplatten übergegangenen Mutterlaugen der Substanz $C_{41}H_{23}NaO_6$ gewonnen war und welcher man durch Auskochen mit 90% Alkohol das Object der vierten und fünften Analyse entzogen hatte. Nachdem man den Rest aus Wasser umkrystallisirt hatte u. s. w. erhielt man bei der Elementaranalyse 41.90 C und 7.94 H.

Beide Stoffe nähern sich in ihrer Zusammensetzung der des Alanin $C_3H_7NO_2$, dessen Formel 40.45 C und 7.86 H verlangt, während sich die gefundenen Differenzen unschwer durch die Annahme erklären liessen, dass die untersuchten Stoffe neben Alanin eine geringe Beimischung eines zwar Kohlenstoff-reicheren, rücksichtlich seines Wasserstoff- und Stickstoff-Gehaltes aber nicht auffallend von diesem unterschiedenen Körpers enthielten, z. B. des Körpers $C_{41}H_{23}NaO_6$.

(1) P. Schützenberger, Untersuchungen über die Eiweisskörper, Chemisches Centralblatt 1876, S. 285 und 286.

(2) Durch einen Druckfehler steht loc. cit. 4.49 C.

Aus der Lösung, deren erste Krystallisationen zu der ersten und zweiten Analyse gedient haben, wurde ferner ein schneeweisser, krystallinischer Körper gewonnen, der bei der Elementaranalyse 46,27 C. und 7,48 H lieferte, d. h. ein Stoff, der in seiner Zusammensetzung nur wenig von der der Amidobuttersäure $C_4 H_9 NO_2$, welche 46,60 C. und 8,73 H verlangt, abwich.

Es ist nicht unwahrscheinlich, dass dieser Körper von dem mir noch eine gewisse Quantität zu Gebote steht und der mit Kupfer eine ausnehmend langsam krystallisirende Verbindung, mit Jodwasserstoffsäure und Salzsäure schön und rasch krystallisirende Salze giebt — wenn er einer neuen Reihe von Umkrystallisierungen unterworfen ist, bei der Verbrennung Werthe liefern wird, die mit den von der Formel $C_4 H_9 NO_2$ geforderten Zahlen gut übereinstimmen.

Die oben ausgesprochene Vermuthung dürfte aber auch auf Grundlage der bisher ermittelten Resultate nicht unbegründet erscheinen, während mir ein zweiter Artikel, der ein paar Zersetzungsprodukte des Leims mit deren Untersuchung ich noch beschäftigt bin zum Gegenstande haben soll, Gelegenheit geben wird, auf die Substanz mit 46,3% C. und 7,5% H zurückzukommen.

Rostock, im Oktober 1877.