

**Ein Nachtrag zu den Untersuchungen über die Amidosäuren,
welche bei der Zersetzung der Eiweissstoffe durch Salzsäure und
durch Barytwasser entstehen.**

Von

E. Schulze.

(Der Redaktion zugegangen am 28. Dezember 1884.)

In der in der Ueberschrift genannten Abhandlung, welche in dieser Zeitschrift vor Kurzem zur Publikation gelangte¹⁾, wurde mitgetheilt, dass bei der Zersetzung des Conglutins durch Salzsäure optisch active, bei der Zersetzung des gleichen Eiweissstoffs durch Barytwasser bei 150 bis 160° optisch unwirksame Amidosäuren entstehen. Auf meine Bitte hatte Herr Prof. P. Groth die Güte, durch Herrn Dr. Vater die Salzsäureverbindung der optisch inaktiven Glutaminsäure krystallographisch untersuchen zu lassen. Es ergab sich, dass dieselbe in Bezug auf die Krystallform mit der Salzsäureverbindung der gewöhnlichen (optisch activen) Glutaminsäure übereinstimmt. Nach der Mittheilung des Herrn Prof. Groth zeigte die Substanz die Form der salzsäuren Glutaminsäure, welche F. Becke in der Zeitschrift für Krystallographie, Bd. 5, S. 366 in Fig. 3 dargestellt und beschrieben hat, mit den Flächen b (010), m (110), d (011) zuweilen untergeordnet n (210).

In unserer oben citirten Abhandlung wurde mitgetheilt, dass in Bezug auf den Grad der Löslichkeit in Wasser die

¹⁾ Bd. IX. S. 63—126. Die Arbeit wurde unter Mitwirkung von J. Barbieri und E. Bosshard ausgeführt.

optisch aktiven Amidosäuren mit den inaktiven Präparaten nicht übereinstimmten. So bedurfte z. B. das optisch aktive Leucin ungefähr 40 Theile Wasser von Zimmertemperatur zur Lösung, das optisch inaktive Leucin dagegen ungefähr 10) Theile. Es ergaben sich jedoch auch Differenzen für die Löslichkeit der verschiedenen Präparate der gleichen Substanz; so schwankte z. B. beim optisch aktiven Leucin die Löslichkeit von 1:37 bis 1:41¹⁾, beim optisch inaktiven Leucin von 1:97 bis 1:106,5. Wir haben diese Differenzen durch die Annahme erklärt, dass geringe, durch die Elementaranalyse nicht mehr nachweisbare Verunreinigungen, welche unseren Präparaten anhafteten²⁾, die Löslichkeit derselben stark beeinflussten. Demgemäss mussten wir es auch für wahrscheinlich erklären, dass durch Wiederholung des Umkrystallisirens die Löslichkeit der Präparate noch verringert werden könne.

Wir haben später für zwei von jenen Präparaten geprüft, in wie weit solches der Fall war, nämlich für das optisch aktive Leucin und für die optisch inaktive Glutaminsäure. Das erstere wurde noch 3mal aus verdünntem Weingeist umkrystallisirt, unter Beseitigung der sämtlichen Mutterlaugen. Für das so erhaltene, aus schönen atlasglänzenden Krystallblättern bestehende Präparat ergab sich eine Löslichkeit von 1:46 bei 18°³⁾. Wir lösten das Präparat darauf in wenig heissem Wasser und fügten sodann Weingeist zu: das so zur Ausscheidung gebrachte Leucin wurde nach dem

1) D. h. 1 Theil Substanz bedurfte zur Lösung 37—41 Theile Wasser. Der Kürze halber theile ich die Resultate der Löslichkeitsbestimmungen in obiger Form mit.

2) Es sei hervorgehoben, dass alle zur Verwendung gekommenen Präparate schön krystallisirt und völlig ungefärbt waren.

3) Die Krystalle wurden mit einer zur völligen Lösung nicht genügenden Menge Wassers zuerst schwach erwärmt, dann bei gewöhnlicher Temperatur unter wiederholtem Umschütteln ca. zwei Tage lang in Berührung gelassen. 7,726 gr. der so erhaltenen Lösung gaben beim Eindampfen in einem Platinschälchen 0,164 gr. Rückstand (getrocknet bei 100°). In entsprechender Weise sind die übrigen Löslichkeitsbestimmungen ausgeführt worden, insoweit nicht oben im Text etwas Anderes angegeben ist.

Abfiltriren und Trocknen wieder zu einer Bestimmung verwendet; aus derselben ergab sich eine Löslichkeit von 1:45 bei 17°.

Auch nach diesen Bestimmungen bleibt in Bezug auf den Grad der Löslichkeit in Wasser eine grosse Verschiedenheit zwischen dem optisch aktiven und dem optisch unwirksamen Leucin. Das für das erstere erhaltene Resultat differirt nur wenig von der von M. Nencki¹⁾ für ein aus Ochsenpancreas dargestelltes Leucinpräparat gefundenen Löslichkeit (1:43,6 bei 14,5°). Fast die gleiche Löslichkeit zeigte ferner das durch Zersetzung des Kürbisglobulins mittels Salzsäure von uns dargestellte optisch aktive Leucin, nachdem es wiederholt aus verdünntem Weingeist umkrystallisirt worden war²⁾. Aus einer Bestimmung, in welcher eine Portion desselben mit einer zur völligen Lösung nicht genügenden Menge Wassers zuerst schwach erwärmt, dann bei gewöhnlicher Temperatur 24 Stunden unter häufigem Umschütteln in Berührung gelassen wurde, ergab sich eine Löslichkeit von 1:44,7 bei 19½°; als wir bei Ausführung

1) Fehling's Handwörterbuch der Chemie, Bd. 4, S. 75, sowie Journal für praktische Chemie, N. F., Bd. 15, S. 390. In unserer früheren Abhandlung haben wir auf S 101, Anmerk. 2, angegeben, dass auch Hüfner ein Präparat von natürlichem Leucin, welches mehr als 40 Th. kalten Wassers zur Lösung bedurfte, unter Händen gehabt habe; doch ist diese unsere Angabe wohl nicht ganz korrekt. In seiner Abhandlung (Journal für praktische Chemie N. F., Bd. 1, S. 6) theilt Hüfner mit, dass natürliches Leucin und ein aus Monobromcapronsäure synthetisch dargestelltes Leucin bei 20° die gleiche Löslichkeit zeigten und gibt für das letztere später (auf S 11) an, dass es 48,8 Th. Wasser von 12° zur Lösung bedurfte; aus den an der ersten Stelle für den Procentgehalt der betreffenden Lösungen angegebenen Zahlen berechnet sich aber für eine Temperatur von 20° eine Löslichkeit von 1:25 bis 1:26.

2) Von den in unserer früheren Abhandlung auf S. 88—91 beschriebenen drei Leucinpräparaten wurde das zuerst genannte (welches als das reinste angesehen werden musste) für die obigen Versuche verwendet; dasselbe wurde noch viermal aus verdünntem Weingeist umkrystallisirt, unter Beseitigung aller Mutterlaugen. Nach 1 maligem Umkrystallisiren zeigte es eine Löslichkeit von 1:41 bei 19°; durch das darauffolgende 3 malige Umkrystallisiren ist also seine Löslichkeit nicht mehr viel verringert worden.

einer zweiten Bestimmung die Krystalle nur bei gewöhnlicher Temperatur 48 Stunden lang mit Wasser in Berührung liessen, ergab sich eine Löslichkeit von 1:44,8 bei 19°.

Es sei noch erwähnt, dass ein im hiesigen Laboratorium früher untersuchtes Leucinpräparat, welches aus reifem Käse dargestellt worden war, 41 Th. Wasser von 15° zur Lösung bedurfte. Dass diesem Präparat durch wiederholtes Umkrystallisiren eine Löslichkeit hätte gegeben werden können, welche den vorher angegebenen Zahlen noch näher liegt, darf vielleicht als wahrscheinlich bezeichnet werden.

Auch mit der optisch inaktiven Glutaminsäure, welche nach unseren früheren Bestimmungen 45 Th. Wasser von 19—20° zur Lösung bedurfte, wurden noch einige Versuche angestellt. Wir krystallisirten dieselbe wiederholt aus Wasser um, unter Beseitigung der gesammten Mutterlaugen. Sie zeigte nun eine Löslichkeit von 1:58,7 bei 18°. Nach nochmaligem Umkrystallisiren des betreffenden Präparates ergab sich für dasselbe eine Löslichkeit von 1:59,1 bei 17°. Die Differenz dieser Zahlen liegt jedenfalls vollständig innerhalb der Fehlergrenze der Bestimmungen. Bei Ausführung der im Vorigen mitgetheilten Bestimmungen liessen wir die Glutaminsäure 48 Stunden lang unter häufigem Umschütteln mit der Flüssigkeit in Berührung, nachdem anfangs schwach erwärmt worden war. Wir haben aber mit dem reinsten Präparat zwei Bestimmungen auch noch in der Weise ausgeführt, dass wir dasselbe nur bei gewöhnlicher Temperatur unter häufigem Umschütteln mit Wasser behandelten. Die eine Bestimmung, bei welcher wir die Lösung nach 24 Stunden von den Krystallen abfiltrirten, ergab eine Löslichkeit von 1:60,9 bei 17°, die zweite Bestimmung, bei welcher nach 48 Stunden filtrirt wurde, eine Löslichkeit von 1:59,5 bei 19°.

Da in unserer früheren Abhandlung in Bezug auf die Identificirung der bei Spaltung des Conglutins durch Salzsäure erhaltenen Asparaginsäure keine näheren Angaben gemacht worden sind, so theile ich darüber noch Folgendes mit: Das aus dem Bleiessigniederschlage abgeschiedene Rohprodukt wurde in das Kupfersalz übergeführt, welches die

charakteristische Form des asparaginsäuren Kupfers zeigte. Wir zerlegten das letztere, nachdem es abfiltrirt und ausgewaschen worden war, durch Schwefelwasserstoff; die so gewonnene, in kleinen Blättchen krystallisirende Amidosäure, welche das Aussehen der Asparaginsäure zeigte, wurde für eine Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl's Methode verwendet:

0,3322 gr. der bei 100° getrockneten Substanz geben 0,034472 gr. N.

	Berechnet für $C^4H^7NO^2$	Gefunden:
N	10,53%	10,38%

Der Kupfergehalt des lufttrockenen Kupfersalzes¹⁾ entsprach der für das wasserhaltige asparaginsäure Kupfer gewöhnlich angegebenen Formel $C^4H^6NO^4Cu + 4\frac{1}{2} H_2O$, wie die folgenden Zahlen beweisen:

0,3635 gr. Substanz gaben 0,1050 gr. Cu O.

	Berechnet:	Gefunden:
Cu	23,02%	23,06%

Als eine aus verdünnter Essigsäure umkrystallisirte Probe des Kupfersalzes zuerst bei 100°, dann bei ca. 150° getrocknet worden war²⁾, besass sie einen der Formel des wasserfreien asparaginsäuren Kupfers entsprechenden Kupfergehalt:

0,2475 gr. Substanz gaben 0,1015 gr. Cu O.

	Berechnet:	Gefunden:
Cu	32,62%	32,75%

Auf S. 99 unserer Abhandlung haben wir über das specifische Drehungsvermögen der bei der Spaltung des Conglutins durch Salzsäure erhaltenen Glutaminsäure Mittheilung gemacht. Die Darstellung der für die betreffenden

¹⁾ Dasselbe war durch Wiederüberführung der krystallisirten Asparaginsäure in die Kupferverbindung dargestellt worden.

²⁾ C. Gäthgens (diese Zeitschrift, Bd. I, S. 306) fand, dass das durch Umkrystallisiren gereinigte asparaginsäure Kupfer bei 150° entwässert werden kann, ohne weitere Zersetzung zu erleiden; bei anderen, vermuthlich weniger reinen Präparaten trat nach seinen Beobachtungen schon unter 150° Zersetzung ein. Auch bei der reinen Verbindung liegt wohl die Temperatur, bei welcher das letzte Wasser entweicht, derjenigen sehr nahe, bei welcher das wasserfreie Salz sich zu zersetzen beginnt.

Versuche verwendeten Lösungen ist dort nicht ganz genau beschrieben worden; dieselbe geschah in folgender Weise: 1 gr. Substanz (im zweiten Versuche 0,998 gr.) wurde in 12 cbcm. 15 procent. Salzsäure gelöst und die Lösung sodann mit reinem Wasser auf 20 cbcm. aufgefüllt; in den 20 cbcm. waren also neben der Glutaminsäure 1,8 gr. HCl enthalten. Es sei hier noch erwähnt, dass wir für ein aus Glutamin dargestelltes Glutaminsäurepräparat unter den gleichen Versuchsbedingungen dasselbe Drehungsvermögen fanden, welches sich in den beschriebenen Versuchen für die aus dem Conglutin erhaltene Glutaminsäure ergab.

Sodann ist noch zu erwähnen, dass die auf S. 85 unserer Abhandlung über das optische Verhalten der synthetisch dargestellten Phenyl- α -Amidopropionsäure von uns gemachte Annahme durch eine Mittheilung des Herrn Prof. Erlenmeyer uns bestätigt wurde. In Bezug auf die Gewinnung der Phenylamidopropionsäure aus den durch salpetersaures Quecksilberoxyd hervorgebrachten Niederschlägen sei erwähnt, dass die aus diesen Niederschlägen abgeschiedenen Amidosäuren-Gemenge in einigen Fällen ein wenig Tyrosin einschlossen. Die Beseitigung des letzteren ist natürlich leicht; es bleibt fast vollständig zurück, wenn man die übrigen Amidosäuren in schwach erwärmtem Wasser oder in heissem verdünntem Weingeist löst.

In Bezug auf die Identificirung der Benzoësäurepräparate, welche bei der Oxydation der aus dem Casein und aus dem Leim gewonnenen Amidosäuren erhalten wurden ist noch nachzutragen, dass dieselben, (nachdem sie wie sich von selbst versteht, möglichst gereinigt worden waren) im Capillarröhrchen zwischen 120° und 121° schmolzen.

Schliesslich will ich noch einige den Sinn entstellende Druckfehler berichtigen, welche bei der Correctur unserer früheren Abhandlung übersehen wurden. Auf S. 70 in der 20. Zeile von oben ist zu lesen «versetzt» statt «zersetzt», auf S. 77 in der 24. und 25. Zeile v. o. «unter allen Umständen» statt «unter Umständen», auf S. 96 in der 10. Zeile v. o. «aus 100 Theilen» statt «aus 10 Theilen», auf S. 109

in der 8. Zeile v. o. «salzsaure» statt «Salzsäure» und auf S. 124 in der 8. Zeile v. u. «Leucein» statt «Leucin». Ferner sollte es auf S. 96 in der 14. Zeile v. o. heissen: «Ob nur die Abscheidung der Säure eine unvollständige war» statt: «Ob die Abscheidung der Säure eine unvollständige war»¹⁾, und auf S. 106 in der 10. Zeile v. o. «in geringerer Menge» statt «in geringer Menge.» An letzterer Stelle sollte gesagt werden, dass die durch den Weingeistzusatz hervorgebrachte syrupförmige Ausscheidung jedenfalls neben glutaminsaurem Baryum noch andere Substanzen einschloss, deren Menge allem Anscheine nach geringer war, als die des oben genannten Salzes. Für unbedeutend können wir aber diese Beimengungen nicht erklären; als wir die oben genannte syrupförmige Ausscheidung in Wasser lösten, das Baryum durch Schwefelsäure ausfällten und die in Freiheit gesetzte Glutaminsäure sodann auskrystallisiren liessen, blieb eine ziemlich starke Mutterlauge übrig, deren Substanzgehalt wohl kein geringer war.

¹⁾ Dass die Abscheidung der Glutaminsäure in Form ihrer Salzsäureverbindung keine ganz vollständige war, kann kaum in Frage gestellt werden; es ist ja dies auch auf S. 97 unserer Abhandlung ausgesprochen worden.
