

Untersuchungen über die Amidosäuren, welche bei der Zersetzung der Eiweissstoffe durch Salzsäure und durch Barytwasser entstehen.

Zweite Abhandlung.

Von

E. Schulze und E. Bosshard.

(Aus dem agricultur-chemischen Laboratorium des Polytechnikums in Zürich.)
(Der Redaktion zugegangen am 24. November 1885.)

In unserer ersten Abhandlung ¹⁾ haben wir u. A. mitgetheilt, dass wir bei der Spaltung des Conglutins durch Salzsäure optisch aktive, bei der Spaltung des gleichen Eiweissstoffes durch Barytwasser bei 150—160° dagegen optisch unwirksame Amidosäuren erhielten. Dieses Resultat veranlasste uns, noch nach zwei Richtungen hin Versuche anzustellen. Erstens suchten wir Aufschluss über die Bedingungen zu erhalten, unter denen bei der Zersetzung der Eiweissstoffe inaktive Amidosäuren entstehen; zweitens aber haben wir geprüft, ob aus diesen inaktiven Produkten durch Einwirkung von Pilzen in der früher schon von Pasteur und vor Kurzem wieder von J. Lewkowitsch ²⁾ in Anwendung gebrachten Weise aktive Isomere erhalten werden konnten.

Zur Entscheidung der ersteren Frage haben wir mit Leucin, zur Entscheidung der letzteren mit Leucin und mit Glutaminsäure Versuche angestellt. Die Ergebnisse derselben theilen wir in Folgendem mit ³⁾.

¹⁾ Diese Zeitschrift, Bd. 9, S. 63—126.

²⁾ Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, Bd. 16, S. 1568.

³⁾ Eine kurze Mittheilung dieser Ergebnisse haben wir in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft, Bd. 18, S. 388. publicirt.

A. Darstellung von inaktivem Leucin.

Da man bekanntlich die Weinsäure in Traubensäure überführen kann, indem man sie mit wenig Wasser in Röhren einschmilzt und sodann auf 170—180° erhitzt, so musste es von vorneherein als nicht unwahrscheinlich erscheinen, dass die Temperatur, bei welcher wir die Zersetzung des Conglutins durch Barytwasser vorgenommen hatten, von Einfluss auf das optische Verhalten der dabei entstandenen Produkte gewesen war. Es zeigte sich denn auch, dass man das gewöhnliche, optisch wirksame Leucin inaktiv machen kann, indem man es mit Barytwasser unter Druck erhitzt. Die ersten Versuche stellten wir in der Weise an, dass wir Leucin¹⁾ mit der dreifachen Menge Barythydrat und mit Wasser in ein Glasrohr einschmolzen und in einem sogen. Kanonenofen 6 Stunden lang auf ca. 170° erhitzten. Das Rohr wurde dann geöffnet, die Lösung durch Zusatz von Schwefelsäure vom Baryum befreit, aus dem Filtrat das Leucin durch Krystallisation gewonnen. Letzteres wurde in 20procentiger Salzsäure gelöst, die Lösung im Soleil-Ventzke'schen Polarisations-Apparat untersucht. Es zeigte sich, dass das Drehungsvermögen des Leucins bis auf ca. $\frac{1}{5}$ des ursprünglichen vermindert worden war. Andere Versuche, in denen Leucin in Glasröhren noch längere Zeit mit Barytwasser erhitzt werden sollte, liessen sich nicht zu Ende führen, weil die Röhren zersprangen. Wir verwendeten daher für einen weiteren Versuch das für die Zersetzung des Conglutins durch Barytwasser früher von uns benutzte Kupfergefäss. Etwa 20 gr. Leucin²⁾ wurden mit Barytwasser in dem früher angegebenen Verhältniss in einen Glaskolben gebracht, letzterer in das Kupfergefäss hineingestellt, dieses sodann verschlossen und im Paraffinbade 3 Tage lang auf 150—160° erhitzt.

1) Für diesen Versuch diente ein Präparat, welches durch Zersetzung des Kürbisglobulins mittelst Salzsäure erhalten worden war.

2) Zur Verwendung kam ein Präparat von Rohleucin, welches durch Zersetzung des Conglutins mittelst Salzsäure erhalten worden war. Vor der Verwendung wurde noch einmal constatirt, dass es optische Wirksamkeit besass.

Nach dem Erkalten wurde das Gefäss geöffnet, der Inhalt des Kolbens mit Hülfe von heissem Wasser herausgebracht, der Baryt durch Schwefelsäure ausgefällt, das Leucin wieder zur Krystallisation gebracht. Wir sammelten die Krystalle fraktionsweise auf. Drei nach einander erhaltene Präparate erwiesen sich, in salzsaurer Lösung geprüft, als völlig inaktiv.

Das so gewonnene inaktive Leucin erwies sich, ebenso wie das früher erhaltene, als schwer löslich in Wasser. Für die bezüglichen Versuche diente ein Präparat, welches in folgender Weise gereinigt worden war: Das Rohprodukt wurde aus Wasser umkrystallisirt, dann wieder in Wasser gelöst, die Lösung in der Wärme mit Kupferoxydhydrat gesättigt. Es schied sich Leucinkupfer aus, welches abfiltrirt und ausgewaschen, dann durch Schwefelwasserstoff zerlegt wurde. Das so gewonnene Leucinpräparat diente, nachdem es mehrmals umkrystallisirt worden war, für die Löslichkeitsbestimmungen. Eine Portion der Krystalle wurde mit einer zur völligen Lösung derselben ungenügenden Quantität Wasser zwei Tage lang unter häufigem Umschütteln in Berührung gelassen; dann wurde filtrirt. Abgewogene Quantitäten des Filtrates wurden in Platinschälchen eingedampft, der Rückstand bei 100° getrocknet und gewogen. Wir erhielten folgende Zahlen:

12,743 gr. Lösung (hergestellt bei 21°) gaben 0,1235 gr. Rückstand;
1 Theil Substanz bedurfte demnach 102,2 Theile Wasser von 21° zur Lösung.

Nachdem das Präparat noch einmal umkrystallisirt worden war, wurde eine zweite Bestimmung ausgeführt:

8,958 gr. Lösung (hergestellt bei 21,5°) gaben 0,0870 gr. Rückstand;
1 Theil Substanz hatte sich demnach in 102,5 Theilen Wasser von 21,5° gelöst, ein Ergebniss, welches mit dem des ersten Versuches fast vollständig übereinstimmt.

Die in diesen Versuchen erhaltenen Zahlen liegen zwischen denjenigen, welche wir für die Löslichkeit der früher von uns untersuchten Präparate von inaktivem Leucin gefunden haben. Dasjenige dieser Präparate, welches als das reinste zu betrachten war, bedurfte 106,5 Theile Wasser von

Zimmertemperatur zur Lösung und im Durchschnitte wurde für jene Präparate eine Löslichkeit von 1 Theil Substanz in ungefähr 100 Theilen kalten Wassers gefunden. Auf eine genauere Uebereinstimmung der jetzt erhaltenen Resultate mit den früheren war kaum zu rechnen, denn aus den früher von uns gemachten Beobachtungen ist ja zu schliessen, dass sehr geringe, durch die Analyse nicht mehr nachweisbare Verunreinigungen die Löslichkeit des Leucins sehr stark beeinflussen.

Aus den im Vorigen gemachten Mittheilungen ist zu ersehen, dass man das gewöhnliche optisch aktive Leucin durch Erhitzen mit Barytwasser auf $150-160^{\circ}$ in ein Isomeres umwandeln kann, welches optisch unwirksam ist und sich weit schwerer in Wasser löst — in ein Produkt also, welches in seinen Eigenschaften mit dem bei der Zersetzung des Conglutins durch Barytwasser bei $150-160^{\circ}$ von uns erhaltenen Leucin übereinstimmt. Durch Erhitzen des Leucins mit Wasser scheint man das gleiche Ziel nicht erreichen zu können; als wir Leucin mit Wasser in ein Glasrohr eingeschlossen und sodann 6 Stunden lang auf $170-180^{\circ}$ erhitzen, hatte das Drehungsvermögen keine Verminderung erlitten. Dass man aber Amidosäuren auch durch Erhitzen mit Salzsäure auf $170-180^{\circ}$ optisch unwirksam machen kann, ist aus der Mittheilung zu entnehmen, welche A. Michael und J. Wing²⁾ vor Kurzem über die Darstellung optisch inaktiver Asparaginsäure gemacht haben.

Aus diesen Beobachtungen ist zu entnehmen, dass die beim Erhitzen der Eiweissstoffe mit Barytwasser auf $150-160^{\circ}$ entstehenden Amidosäuren optisch unwirksam werden müssen; es ist ferner wahrscheinlich, dass man optisch aktive Amidosäuren erhalten wird, wenn man das Barytwasser bei 100° oder bei einer nur wenig darüber liegenden Temperatur auf die Eiweissstoffe einwirken lässt. Doch bedarf diese Voraussetzung selbstverständlich noch der Bestätigung durch das Experiment.

1) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, Bd. 17, S. 2984

B. Darstellung von aktivem Leucin und aktiver Glutaminsäure aus den inaktiven Amidosäuren gleichen Namens.

Aus dem inaktiven Leucin und aus der inaktiven Glutaminsäure liessen sich leicht aktive Modifikationen gewinnen, indem erstere in wässriger Lösung der Einwirkung von *Penicillium glaucum* ausgesetzt wurden. Ueber die Details der Versuchsanordnung ist Folgendes mitzutheilen ¹⁾:

Nachdem wir uns etwas *Penicillium glaucum* verschafft hatten²⁾, säeten wir dasselbe zunächst auf einen sterilisirten Decoct³⁾ von getrockneten Pflaumen aus. Nach Verlauf von einigen Tagen fand sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine Sporen tragende Pilzdecke vor. Mit einem ausgeglühten Platindraht wurde etwas davon abgestreift und auf einen zweiten, gleichfalls zuvor sterilisirten Pflaumen-Decoct gebracht. Die Sporen der auf letzterem entstandenen Pilzvegetation säeten wir sodann auf den Leucin- und Glutaminsäure-Lösungen aus. Diese Lösungen wurden zuvor sterilisirt, indem sie an je fünf auf einander folgenden Tagen bis zum Sieden erhitzt wurden. Sie befanden sich in Glaskolben, welche mit Baumwollepfropfen verschlossen und vor dem Hineinbringen der Lösungen (mit aufgesetztem Pfropfen) auf 160° erhitzt worden waren. Was die Concentration der Lösungen betrifft, so wurden in den ersten Versuchen auf 3 gr. Amidosäuren 660—700 cbcm. Wasser angewendet; in den späteren Versuchen machten wir die Lösungen etwas concentrirter (circa 500 cbcm. Wasser auf 3 gr. Substanz). Auf je 3 gr. Leucin resp. Glutaminsäure wurden 10 cbcm. einer Nährsalz-Lösung zugesetzt, welche in 475 cbcm. 21,5 gr. Chlorkalium, 5,0 gr.

¹⁾ In Betreff der Details der Versuchsanordnung hatte Herr Dr. J. Lewkowitsch die Güte, uns auf brieflichem Wege Rath zu ertheilen; auch sind wir Herrn Professor C. Cramer in Zürich für solche Rathschläge zu Dank verpflichtet.

²⁾ Wir fanden dasselbe auf schimmelndem Käse. Bei der Identificirung des Pilzes hatte Herr Professor Cramer die Güte, uns behülflich zu sein.

³⁾ Die Sterilisirung wurde ebenso ausgeführt, wie es später für die Leucin- und Glutaminsäure-Lösungen beschrieben worden ist.

Magnesiumsulfat, 32,5 gr. Monocalciumphosphat und 0,5 gr. Monokaliumphosphat enthielt. Den Leucinlösungen wurden ferner je 5 ccm. Salmiaklösung (in 100 ccm. 4 gr. NH_4Cl enthaltend) zugesetzt ¹⁾. Die Glutaminsäure-Lösung machten wir dadurch ammoniakhaltig, dass wir sie vor dem Zusatz der Nährsalz-Lösung mit Ammoniak neutralisirten. Den fertigen Lösungen setzten wir sodann noch etwas freie Phosphorsäure zu, so dass sie ziemlich stark saure Reaktion besaßen.

Wenige Tage nach dem Aussäen der Sporen zeigten sich weissliche Flecken auf der Oberfläche der Flüssigkeit; nach und nach überzog sich letztere mit einer sporentragenden Pilzdecke; ein Theil des Pilz-Myceliums entwickelte sich untergetaucht in der Flüssigkeit am Boden des Gefässes. Die Versuche wurden nach 5—6 Wochen unterbrochen; die Pilzdecke zeigte dann kein merkliches Wachsthum mehr. In einigen Fällen hatten sich die Flüssigkeiten während dieser Zeit schwach gelb gefärbt, in anderen blieben sie fast farblos. Die Pilze wurden nun durch Filtration aus den Flüssigkeiten entfernt. Die Art und Weise, in welcher wir die letzteren verarbeiteten, war verschieden je nach der Natur der angewendeten Amidosäure. Die leucinhaltigen Lösungen wurden nach der Filtration im Wasserbade zur Trockne verdunstet; den Rückstand zerrieben wir und extrahirten ihn sodann in der Wärme mit Weingeist, welchem etwas concentrirte Ammoniakflüssigkeit zugefügt war. Während die Salze zurückblieben, ging das Leucin in Lösung; aus letzterer schied es sich beim Erkalten in glänzenden Blättchen aus, welche abfiltrirt, mit kaltem Weingeist gewaschen und, falls es nöthig erschien, noch einmal aus Weingeist umkrystallisirt wurden. Den glutaminsäurehaltigen Lösungen wurde nach der Filtration so viel Barytwasser zugesetzt, dass dasselbe zur Ausfällung der vorhandenen Schwefel- und Phosphorsäure und zur Zer-

¹⁾ Vermuthlich hätte der Zusatz eines Ammoniaksalzes unterbleiben können, ohne dass das Resultat sich geändert hätte; denn der Pilz konnte ja den für seine Ernährung erforderlichen Stickstoff der Amidosäure entnehmen.

setzung der vorhandenen Ammoniaksalze hinreichte. Dann wurden die Lösungen im Wasserbade eingedunstet, bis sie nicht mehr nach Ammoniak rochen; hierauf fällten wir den Baryt durch Schwefelsäure aus, sättigten das Filtrat vom Baryumsulfat mit Kupferoxydhydrat und dunsteten es im Wasserbade bis fast zur Trockne ein. Schon während des Eindunstens schied sich glutaminsäures Kupfer aus, welches nach dem Erkalten abfiltrirt, mit kaltem Wasser gewaschen, sodann in Wasser aufgerührt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt wurde. Die vom Schwefelkupfer abfiltrirte Flüssigkeit wurde auf ein geringes Volumen eingedunstet; beim Erkalten krystallisirte Glutaminsäure aus.

Für den ersten Versuch mit Leucin verwendeten wir 3,0 gr. Substanz, welche in 2 Kolben vertheilt wurde; nach 6wöchentlicher Dauer des Versuches erhielten wir daraus 0,9 gr. Leucin wieder. Dieses Leucin erwies sich in salzsaurer Lösung als linksdrehend (während bekanntlich das gewöhnliche Leucin unter den gleichen Umständen rechtsdrehend ist). Eine Auflösung in 20procentiger Salzsäure, welche in 15 cbcm. 0,71 Substanz enthielt, drehte im Soleil-Ventzke'schen Polarisationsapparat im 200 mm.-Rohr $4,8^{\circ}$ nach links. Daraus berechnet sich $\alpha_D = -17,5$, während wir für das gewöhnliche Leucin unter den gleichen Versuchsbedingungen $\alpha_D = +17,3$ gefunden haben.

Für einen zweiten Versuch verwendeten wir 5 gr. Leucin. Die Lösung, welche in vier Kolben vertheilt wurde, war etwas concentrirter, als im vorigen Versuch; im Uebrigen waren die Versuchsbedingungen die gleichen. Nach 5wöchentlicher Dauer wurde der Versuch unterbrochen. Das in der früher beschriebenen Weise wieder zur Abscheidung gebrachte Leucin war gleichfalls linksdrehend, drehte aber etwas schwächer als das im vorigen Versuch gewonnene. Eine Auflösung in 20procentiger Salzsäure, welche in 15 cbcm. 0,75 gr. Substanz enthielt, drehte nur 4° nach links. Daraus war zu schliessen, dass demselben noch etwas inaktives Leucin beigemischt war. Um es davon zu befreien, lösten wir es unter Zusatz von Nährsalzen und von etwas Salmiak wieder in

Wasser und säeten in der Lösung, welche in zwei Kolben vertheilt war, wieder *Penicillium* aus. Letzteres entwickelte sich aber nur sehr spärlich, obwohl das Aussäen der Sporen später noch einmal wiederholt wurde¹⁾. Auf der Oberfläche der Flüssigkeit bildeten sich nur ganz vereinzelt Pilz-Rasen. Nach mehrwöchentlicher Dauer des Versuches wurde das Leucin wieder zur Abscheidung gebracht. Dasselbe zeigte nun ein Drehungsvermögen, welches zu der Annahme berechnete, dass es ein reines Produkt war. Eine Auflösung desselben in 20procentiger Salzsäure, welche in 15 ccm. 0,75 gr. Substanz enthielt, drehte im 200 mm.-Rohr 5° S.-V. nach links bei 15° C. Daraus berechnet sich $\alpha_D = -17,3$.

Für die im Vorigen beschriebenen Versuche verwendeten wir das bei der Spaltung des Conglutins durch Barytwasser bei 150—160° früher erhaltene inaktive Leucin; einen dritten Versuch stellten wir mit dem inaktiven Präparat an, welches wir durch Erhitzen des aktiven (bei der Zersetzung des Conglutins mittelst Salzsäure gewonnenen) Leucins mit Barytwasser auf 150—160° in der oben beschriebenen Weise erhielten. Dieser dritte Versuch verlief ebenso wie die anderen; auch er lieferte ein in salzsaurer Lösung nach links drehendes

1) Wenn durch Einwirkung eines Pilzes aus einer optisch unwirksamen Substanz eine aktive Modifikation erhalten wird, so erklärt man dies bekanntlich durch die Annahme, dass von den beiden entgegengesetzt drehenden Componenten der inaktiven Substanz nur der eine für die Ernährung des Pilzes verwendet wird, während der andere, dem Pilze weniger zusagende, übrig bleibt. Im Einklang mit dieser Annahme steht die oben mitgetheilte Beobachtung, nach welcher in einer schon einmal mit *Penicillium* behandelten Lösung, welche vermuthlich nur noch sehr wenig inaktives Leucin enthielt, der genannte Pilz sich nur sehr spärlich entwickelte; das in dieser Flüssigkeit vorhandene, in salzsaurer Lösung linksdrehende Leucin schien dem Pilze nicht zuzusagen.

Es sei übrigens an dieser Stelle darauf aufmerksam gemacht, dass die Leucin- und Glutaminsäure-Quantitäten, welche nach Einwirkung des *Penicillium*'s aus den Lösungen wieder zur Abscheidung gebracht werden konnten, stets beträchtlich weniger als die Hälfte der für den Versuch verwendeten inaktiven Substanzen ausmachten; demnach scheint mehr als die Hälfte dieser Substanzen vom Pilz aufgenommen zu werden.

Leucin. Eine Auflösung desselben in 20procentiger Salzsäure, welche in 15 ccm. 0,75 gr. Substanz enthielt, drehte im 200 mm.-Rohr $4\frac{1}{2}^{\circ}$ nach links. Die Drehung war also etwas schwächer als bei den anderen Präparaten, was in einer Beimengung von etwas inaktivem Leucin seinen Grund haben kann; vielleicht aber ist die Differenz nur darauf zurückzuführen, dass bei dem zuletzt untersuchten Präparat die genaue Feststellung des Drehungsvermögens durch eine Färbung, welche die Lösung zeigte, erschwert war.

Aus den im Vorigen mitgetheilten Versuchsergebnissen ist zu ersehen, dass man das gewöhnliche, in salzsaurer Lösung nach rechts drehende Leucin in eine Modification von entgegengesetztem Drehungsvermögen umwandeln kann, indem man es zunächst in der oben beschriebenen Weise inaktiv macht und sodann der Einwirkung von *Penicillium glaucum* aussetzt.

Das in den verschiedenen Versuchen gewonnene, in salzsaurer Lösung nach links drehende Leucin wich in seinem Aussehen vom gewöhnlichen Leucin nicht ab. Beim Erhitzen im Proberohr verhielt es sich ebenso wie letzteres, ebenso auch beim Erhitzen seiner wässerigen Lösung mit Kupferacetat. Um seine Löslichkeit in Wasser zu bestimmen, verwendeten wir das in den beiden ersten Versuchen gewonnene Präparat, nachdem dasselbe so oft umkrystallisirt worden war, als die relativ geringe Quantität, in der wir es erhalten hatten, es gestattete. Die Krystalle wurden mit einer zur vollständigen Lösung nicht genügenden Menge kalten Wassers unter häufigem Umschütteln zwei Tage lang in Berührung gelassen; abgewogene Quantitäten der filtrirten Lösungen wurden sodann in gewogenen Platinschälchen eingedampft, der Rückstand getrocknet und gewogen. Wir erhielten folgende Resultate:

- a) 9,202 gr. Lösung (hergestellt bei 18°) gaben 0,2085 gr. Rückstand.
- b) 4,786 gr. Lösung (hergestellt bei 18°) gaben 0,1085 gr. Rückstand.

Demnach bedurfte 1 Theil Substanz bei 18° 43,1 Theile Wasser zur Lösung. Dieses Ergebniss liegt demjenigen sehr nahe, welches wir bei den Löslichkeitsversuchen mit reinen Präparaten von gewöhnlichem Leucin erhielten¹⁾. Dass keine absolute Uebereinstimmung stattfindet, kann nicht Wunder nehmen, da ja nach den in der ersten Abhandlung von uns mitgetheilten Versuchen die geringsten Beimengungen die Löslichkeit des Leucins verändern.

Wir gehen zur Mittheilung der Resultate über, welche in den mit Glutaminsäure angestellten Versuchen erhalten wurden. Für den ersten dieser Versuche verwendeten wir ca. 6 gr. Glutaminsäure, welche in mehrere Kolben vertheilt wurde. Die nach 6 wöchentlicher Versuchsdauer wieder ab-scheidbare Glutaminsäure-Quantität betrug ca. 1,3 gr. Dieselbe erwies sich in salzsaurer Lösung als linksdrehend (während die gewöhnliche Glutaminsäure unter gleichen Umständen rechtsdrehend ist), und zwar drehte eine Auflösung in verdünnter Salzsäure, welche in 15 ccm. 0,7 gr. Glutaminsäure und 1,26 gr. HCl enthielt, im 200 mm.-Rohr 9° nach links.

Für einen zweiten Versuch wurden ca. 5 gr. inaktive Glutaminsäure verwendet. Die Pilze, welche sich in diesem Falle auf der Oberfläche der Flüssigkeit entwickelten, zeigten nicht ganz das gewöhnliche Aussehen des Penicilliums. Das Resultat war aber das gleiche wie im früheren Versuch; es war linksdrehende Glutaminsäure entstanden. Eine Auflösung derselben in verdünnter Salzsäure, welche in 15 ccm. 0,75 gr. Glutaminsäure und 1,8 gr. HCl enthielt, drehte im 200 mm.-Rohr 9,3° nach links.

Die in diesen beiden Versuchen erhaltenen Glutaminsäure-Präparate wurden nun vereinigt, noch einmal umkrystallisirt und sodann wieder auf ihr Drehungsvermögen untersucht. Es ergab sich folgendes Resultat: Eine Auflösung in verdünnter Salzsäure, welche in 20 ccm. 1,0 gr. Glutaminsäure und 1,8 gr. HCl enthielt, drehte im 200 mm.-Rohr 9,0° nach links (bei 19° C.). Daraus berechnet sich $\alpha_D = -31,1$.

¹⁾ M. vgl. diese Zeitschrift, Bd. 9, S. 255.

Für ein aus Glutamin dargestelltes Präparat der gewöhnlichen Glutaminsäure haben wir unter den gleichen Versuchsbedingungen $\alpha_D = +31,1$, für mehrere aus Eiweissstoffen dargestellte Präparate im Mittel $\alpha_D = +31,6$ gefunden. Demnach drehte die durch Einwirkung von Penicillium auf das inaktive Präparat erhaltene Glutaminsäure nach dem Umkrystallisiren sehr annähernd ebenso viel nach links, wie die gewöhnliche Glutaminsäure (im Mittel) nach rechts.

Es sei darauf aufmerksam gemacht, dass die beiden Präparate, welche für die Gewinnung der zum letzten Versuch verwendeten Substanz vereinigt und dann umkrystallisiert wurden, im Polarisationsapparat etwas stärker drehten, als die gereinigte Substanz; für das eine dieser Präparate berechnet sich $\alpha_D = -33,3$, für das zweite $= -32,2$. Falls diese Differenz nicht etwa auf kleine Beobachtungsfehler zurückzuführen ist, so müsste man sie wohl durch die Annahme erklären, dass den letztgenannten Präparaten noch Unreinigkeiten anhafteten, welche das Resultat beeinflussten; auf das Ergebniss der einen Bestimmung kann vielleicht auch der Umstand von Einfluss gewesen sein, dass der betreffenden Lösung aus Versehen etwas mehr Salzsäure zugefügt worden war, wie den für die übrigen Versuche verwendeten Lösungen.

Im Aussehen wich die linksdrehende Glutaminsäure nicht von der gewöhnlichen ab; sie krystallisirte (nach der Abscheidung aus dem Kupfersalz) in kleinen Blättchen. Ihre Salzsäure-Verbindung schied sich aus der Auflösung in heisser concentrirter Salzsäure in kleinen glänzenden Tafeln aus. Aus einer in der Wärme mit Kupferoxydhydrat gesättigten wässerigen Lösung der Säure schied sich nach dem Erkalten das Kupfersalz als blaues, schweres Krystallpulver aus. Der Kupfergehalt desselben entsprach der Formel $C^5H^7CuNO^4 + 3H^2O$, wie die folgenden Zahlen beweisen:

0,2015 gr. der lufttrockenen Substanz gaben beim Glühen (unter Zuleiten von Sauerstoff) 0,0610 gr. CuO.

	Berechnet:	Gefunden:
Cu	24,2 0/100	24,12 0/100

Bei 100° verlor das Salz 17,86% oder 2½ Mol. Wasser (berechnet 17,78%); beim Erhitzen auf 145—150° erfolgte aber noch eine weitere Gewichtsabnahme. Von der gewöhnlichen Glutaminsäure existiren nach den Angaben von Ritt- hausen und A. Kupfersalze mit 2, 2½ und 3 Mol. Krystall- wasser.

Nach den im Vorigen mitgetheilten Versuchsergebnissen scheinen die in salzsaurer Lösung nach links drehenden Isomeren, welche durch Einwirkung von Penicillium auf das inaktive Leucin und die inaktive Glutaminsäure entstehen, nur im Drehungsvermögen vom gewöhnlichen Leucin und von der gewöhnlichen Glutaminsäure zu differiren, in den übrigen Eigenschaften aber mit letzteren übereinzustimmen — ein Resultat, welches im Hinblick auf die an der Wein- säure und an der Mandelsäure früher gemachten Beobachtungen von vornherein erwartet werden konnte.