

Die Zusammensetzung des «Gliadins» des Weizenmehles.

Von

Emil Abderhalden und Franz Samuely.

(Aus dem I. Chemischen Institut der Universität Berlin.)

(Der Redaktion zugegangen am 21. März 1905).

Die Eiweißkörper des Weizenmehles lassen sich bekanntlich durch verdünnten Alkohol in zwei Gruppen trennen, die sich nicht nur durch ihre Löslichkeit resp. Unlöslichkeit in Alkohol unterscheiden, sondern auch in ihrer Zusammensetzung große Unterschiede aufweisen. Die in Alkohol löslichen Eiweißkörper sind z. B. durch das vollständige Fehlen von Lysin¹⁾ ausgezeichnet. Der in Alkohol unlösliche Eiweißkörper, das Glutencasein, enthält dagegen 2% Lysin. Die in Alkohol löslichen Eiweißkörper sind durch Fraktionierung in Untergruppen eingeteilt worden, nämlich in Gliadin, Mucedin und Glutenfibrin. Nachdem wir uns überzeugt hatten, daß diese Fraktionierung wenig Garantie für «einheitliche» Produkte liefert, und die Bestimmung von Glutaminsäure und Tyrosin zeigte, daß allen Fraktionen ziemlich dieselben Mengen dieser Aminosäuren zukommen, haben wir auf eine Isolierung eines der genannten Produkte verzichtet und die Gesamtheit der in Alkohol löslichen Eiweißkörper untersucht. Unterdessen haben Osborne und Harris²⁾ sich gleichfalls mit diesen Eiweißkörpern befaßt. Diese Autoren kommen zum Schlusse, daß kein Anlaß vorliegt, die in Alkohol

¹⁾ A. Kossel und F. Kutscher, Diese Zeitschrift, Bd. XXXI, S. 165, 1900/1901; ferner Fr. Kutscher, Diese Zeitschrift, Bd. XXXVIII, S. 111, 1903.

²⁾ Thomas B. Osborne und Isaac F. Harris, Die chemische Zusammensetzung der Eiweißkörper des Weizenmehls. I. Teil. Die in Alkohol löslichen Eiweißkörper und deren Gehalt an Glutaminsäure.

American Journal of Physiology, Bd. XIII, S. 35, 1905.

löslichen Eiweißkörper des Weizenmehls in Gruppen zu trennen. Sie schlagen deshalb für diese den einheitlichen Namen «Gliadin» vor. Wir schließen uns dieser Bezeichnungsweise an, lassen es aber vollständig unentschieden, ob das untersuchte Produkt als einheitlich aufgefaßt werden darf, oder ob nicht vielmehr Gemische verschiedener, nach den bisherigen Methoden nicht trennbarer Eiweißkörper vorlagen.

Die Hydrolyse des Gliadins mit Säure ergab folgende Spaltprodukte: Glykokoll, Alanin, Aminovaleriansäure, α -Prolin, Leucin, Glutaminsäure, Asparaginsäure, Phenylalanin, Serin, Tyrosin, Tryptophan, Histidin und Arginin. Sicht man vom Fehlen des Lysins ab, so zeigt das Gliadin qualitativ dieselbe Zusammensetzung wie die übrigen bis jetzt mit der Estermethode nach E. Fischer untersuchten Eiweißkörper. Quantitativ zeigen sich speziell den bis jetzt genauer untersuchten Pflanzeneiweißkörpern gegenüber ganz bedeutende Unterschiede. Vor allem fällt der ungewöhnlich große Gehalt an Glutaminsäure auf. Seine Menge macht fast $\frac{1}{3}$ der Gewichtsmenge der übrigen Aminosäuren aus. Der Leucin-gehalt ist dagegen ein auffallend geringer.

Experimenteller Teil.

Für die Hydrolyse wurden 1000 g Gliadin verwendet. Die Substanz enthielt 0,68% Asche und 11,5% Wasser. Sie wurde 6 Stunden mit der dreifachen Menge konzentrierter Salzsäure (spez. Gew. 1,19) am Rückflußkühler gekocht. Aus der erkalteten Lösung, die von den ausgefallenen Huminsubstanzen (120 g getrocknet) abfiltriert war, schieden sich reichliche Mengen von Kristallen aus. Dieselben wurden abfiltriert, die Mutterlauge im Vacuum bei 37° eingeeengt, und von der neuerlichen Abscheidung von Glutaminsäurechlorhydrat getrennt. Diese dunkel gefärbten Kristallmassen wurden vereinigt, durch Kochen der wässerigen Lösung mit Tierkohle entfärbt, und in die nun farblose Flüssigkeit bis zur Sättigung gasförmige Salzsäure eingeleitet. Beim Stehen auf Eis erfolgt bald reichliche kristallinische Abscheidung. Die Ausbeute an reinem Glutaminsäurechlorhydrat betrug 232 g.

Kupferbestimmung.

Das bei 112° getrocknete Präparat ergab:

0,0617 g Substanz gaben 0,0169 g CuO = 21,81% Cu

Berechnet für $C_{10}H_{16}O_4N_2Cu$: 21,8% Cu.

0,2143 g Substanz gaben 0,3228 g CO_2 und 0,1073 g H_2O

Berechnet für $C_{10}H_{16}O_4N_2Cu$: Gefunden:

41,16% C und 5,49% H. 41,07% C und 5,58% H.

Die Analyse des Kupfersalzes des l- α -Prolins ergab:

0,1318 g Substanz gaben 0,0334 g CuO. Gefunden: 20,1% Cu

Zur Darstellung des freien Prolins wurde das Kupfersalz mit Schwefelwasserstoff zerlegt.

Mit Phenylisocyanat gekuppelt und in das Hydantoin übergeführt, gab die Verbindung folgende Zahlen:

0,2513 g Substanz gaben 0,6135 g CO_2 und 0,1270 g H_2O

Berechnet für $C_{12}H_{18}O_2N_2$: Gefunden:

66,67% C und 5,57% H. 66,9% C und 5,61% H.

Schmelzpunkt 143° (unkorr.)

Die Ausbeute an α -Prolin aus den Kupfersalzen auf die freie Säure umgerechnet betrug 18,1 g.

Fraktion IV.

Diese wurde sofort nach der Destillation auf Phenylalanin verarbeitet, indem der Phenylalaninester aus dem Estergemisch mit Äther extrahiert wurde. Zur Identifizierung des durch Verseifen mit konzentrierter Salzsäure und Umsetzen des so erhaltenen Hydrochlorats mit Ammoniak erhaltenen freien Phenylalanins wurde dasselbe in der bekannten Weise mit Phenylisocyanat gekuppelt.

Die Ausbeute betrug auf freies Phenylalanin umgerechnet 19,5 g.

0,1265 g Substanz gaben 0,3131 g CO_2 und 0,0637 g H_2O

Berechnet für $C_{16}H_{16}O_3N_2$: Gefunden:

67,60% C und 5,63% H. 67,5% C und 5,6% H.

Das phenylalaninfreie Estergemisch wurde durch Kochen mit Baryt verseift, der nach einigem Stehen ausgefallene asparaginsäure Baryt abfiltriert, und aus dem Filtrat der Baryt quantitativ mit Schwefelsäure entfernt.

Im barytfreien Filtrat konnte keine Asparaginsäure gefunden werden. Neben Spuren von Leucin wurden 0,9 g Serin isoliert. Schmelzpunkt 241° (unkorr.).

0,1538 g Substanz gaben 0,1917 g CO₂ und 0,0926 g H₂O
 Berechnet für C₃H₇O₃N: Gefunden:
 34,3% C und 6,66% H. 34,00% C und 6,69% H.

Aus der Mutterlauge wurden noch 3,4 g Glutaminsäure gewonnen.

Der asparaginsäure Baryt gab nach dem Zersetzen mit Schwefelsäure eine Ausbeute von 9,4 g freier Asparaginsäure.

0,1597 g Substanz gaben 0,2094 g CO₂ und 0,0770 g H₂O
 Berechnet für C₄H₇O₄N: Gefunden:
 36,09% C und 5,26% H. 35,92% C und 5,35% H.

Aus der bei der Destillation der Rohester zurückbleibenden erstarrten Masse wurden nach mehrstündigem Kochen mit Baryt und quantitativem Entfernen desselben mit Schwefelsäure noch 17,6 g Glutaminsäure isoliert.

0,1681 g Substanz gaben 0,2503 g CO₂ und 0,0907 g H₂O
 Berechnet für C₅H₉NO₄: Gefunden:
 40,81% C und 6,12% H. 40,61% C und 6,00% H.

Bestimmung des Tyrosins.

500 g Gliadin wurden mit 3000 cem 25%iger Schwefelsäure 12 Stunden am Rückflußkühler gekocht, dann die mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnte, von den abgeschiedenen Huminsubstanzen (52 g) abfiltrierte Hydrolysenflüssigkeit mit Barythydrat quantitativ von der Schwefelsäure befreit. Das Filtrat vom Baryumsulfat, sowie die beim wiederholten Auskochen des Niederschlages mit Wasser erhaltenen Waschflüssigkeiten wurden vereinigt und so lange eingedampft, bis schon in der Wärme eine reichliche Kristallisation eintrat. Die Mutterlauge der abgesaugten Kristallmasse wurde weiter eingedampft, solange eine Probe der von den ausgeschiedenen Kristallen abfiltrierten Flüssigkeit noch deutliche Millonsche Reaktion gab. Die vereinigten Kristallmassen wurden in 6 l 5%iger Schwefelsäure gelöst und mit einem Überschuß von Phosphorwolframsäure gefällt. Das Filtrat des auf der hydraulischen Presse abgepreßten Niederschlages wurde mit Baryt

Diese Zahlen sind natürlich nur Minimalzahlen. Eine an einer kleinen Menge (100 g)¹⁾ Gliadin durchgeführte möglichst quantitative Bestimmung der Glutaminsäure ergab 31,5 g ganz reine Substanz. Das untersuchte Gliadin enthielt somit 31,5% Glutaminsäure, also fast ein Drittel aller übrigen Aminosäuren. Osborne und Harris²⁾ haben bei ihren Präparaten sogar bis 37% Glutaminsäure festgestellt.

Dem Gliadin fehlt von den Diaminosäuren das Lysin. Es unterscheidet sich dadurch scharf gegen das in Alkohol unlösliche Glutencasein. Nach Kossels Methode konnten auch wir in unserem Präparate kein Lysin nachweisen. Arginin enthielt unser Präparat 3,4%, Histidin 1,7%.

¹⁾ Nach Abzug des Wasser-, Asche- und Humingehaltes.

²⁾ l. c.