

nur die schon eingangs erwähnten N-Bestimmungen mit und nimmt, ohne diese Annahme weiter zu begründen, vollkommene Uebereinstimmung mit Pflanzenleim des Weizens an, die indessen in Wirklichkeit nicht existirt.

Demnächst habe ich nun noch die Resultate einiger Untersuchungen über ein in Weingeist lösliches, dem Pflanzenschleim ähnliches Gummi, ferner über einige Fettkörper des Roggens und über Buttersäuregährung des Roggenmehls mitzutheilen.

Den 28. December 1866.

LVI.

Ueber die Glutaminsäure.

Von

H. Ritthausen.

Aus einer kurzen Mittheilung in Bd. 99, p. 6—7 dies. Journ. ist bereits bekannt, dass ich durch Kochen des Klebers mit Schwefelsäure eine neue stickstoffhaltige Säure erhalten habe, welcher ich den Namen *Glutaminsäure* gab.

Ich benutzte zur Gewinnung von Zersetzungsproducten der Kleberbestandtheile zunächst den Rückstand, welcher bei der älteren, von mir anfänglich angewandten Methode der Zerlegung des Klebers, Auskochen mit Weingeist, verblieben war, der unter der Bezeichnung *Pflanzenfibrin* bekannt und wie ich nachwies*), ein Gemenge mehrerer, theils in unlösliche Modificationen umgewandelter, theils zersetzter Proteinkörper ist, mit etwas Stärke, Fett und Kleienresten. Je 2 Th. der im Wasserbade getrockneten hornartigen Substanz wurden mit 5 Th. Schwefelsäurehydrat und 13 Th. Wasser 20 bis 24 Stunden gekocht unter häufigem Ersatz des verdampften Wassers oder wie bei späteren Versuchen in der Art, dass die Kochflasche mit einem Liebig'schen Kühlapparat verbunden war und die verdichteten Dämpfe in die Flasche zurückflossen. Die hierbei erhaltene schwarzbraune Flüssigkeit, von darin schwimmenden Klümpchen verkohlter Stoffe

*) Dies. Journ. 91, 304.

filtrirt, wurde mit Kalkmilch bis zur alkalischen Reaction gemischt, Gyps und überschüssiger Kalk abfiltrirt, der Rückstand nochmals ausgekocht und die gesammte Flüssigkeit nun bis zu etwa $\frac{2}{3}$ des anfänglichen Volumens im Wasserbade eingedampft. Nach Filtration der abgeschiedenen kohlensauren und schwefelsauren Kalkerde, fällte man eine grosse Menge noch gelöster Kalkerde durch Oxalsäure vollständig aus, entfernte die überschüssige Säure durch Kochen mit kohlensaurem Blei, wobei sich reichlich Kohlensäure entwickelte und viel Bleioxyd sich löste und das im Filtrat gelöste Blei durch SH, dampfte dann aber die verbliebene saure Lösung im Wasserbade bis zu kleinem Volumen ein.

Aus der braunen, stark sauren Lösung fand man nach einigen Tagen eine beträchtliche Menge krystallinischer Substanz abgeschieden, die abfiltrirt und durch Pressen möglichst von Mutterlauge befreit, beim Auflösen in heissem Wasser, Tyrosin als Rückstand liess, während aus der erkalteten Lösung eine aus harten, glänzenden, etwas gelb gefärbten Krystallen bestehende Krystallisation erhalten wurde. Die Mutterlauge eingedampft bis zur Syrupsconsistenz schied bei mehrwöchentlichem ruhigen Stehen noch eine namhafte Menge rundlicher, hohler, weisser Knollen ab, die auf dem Filter gesammelt und zwischen Papier gepresst sich leicht und vollständig in heissem Wasser lösten; auch diese Lösung gab nach einiger Zeit eine der früheren gleiche Krystallisation, untermengt jedoch mit Kugeln, Knollen oder weichen Blättchen von Leucin.

Die Krystalle löste man nochmals in kochendem Wasser, zur Entfärbung unter Zusatz von gereinigter Thierkohle; die Substanz krystallisirte hiernach bei mehrtägiger Ruhe in farblosen, klaren, stark glänzenden Krystallen von beträchtlicher Härte. Aus den beim Umkrystallisiren verbliebenen Flüssigkeiten konnte durch Eindampfen noch mehr davon gewonnen werden, freilich gemengt mit viel Leucin, von dem sie durch Digeriren mit warmem Wasser oder warmem 30procentigen Weingeist getrennt wurde; Leucin löst sich leicht und schnell in diesem auf, während der grössere Theil an Glutaminsäure ungelöst bleibt, die, ist die Leucin-

lösung abgegossen, hiernach sich leicht aus kochendem, schwachen, etwa 30procentigen Weingeist umkrystallisiren lässt.

Ich hielt diese schön krystallisirte Substanz anfänglich für Glycin oder Glycocol, erkannte aber bald, dass sie, von diesem völlig verschieden, ein bisher unbekanntes Zersetzungsproduct der Kleber-Proteinstoffe ist. Da die Ausbeute aus den angewandten Rückständen verhältnissmässig gering war, für etwa 1 Pfd. derselben ca. 6—7 Grm., so glaubte ich von einem oder dem anderen der durch Weingeist gelösten Proteinstoffe des Klebers mehr zu erhalten und unterwarf zunächst eine Partie Mucedin, die noch etwas Pflanzenleim enthielt, derselben Behandlungsweise. 10,6 Grm. lufttrockner Substanz, mit ca. 11 p.C. Feuchtigkeit, gaben hierbei 2,6 Grm. fast reine Glutaminsäure und $\frac{1}{2}$ Grm. leucinhaltige Säure, so dass die Ausbeute über 30 p.C. des Materials betrug. Da nun Mucedin beim Kochen mit SO_3 eine nur sehr wenig gefärbte Flüssigkeit giebt, die Krystallisationen demnach sofort farblos erhalten werden, so ist dasselbe zur Darstellung der Säure vorzüglich geeignet; es darf auch die Vermuthung ausgesprochen werden, dass das in den angewandten Rückständen noch enthaltene Mucedin die Säure geliefert hat. Aus dem Mucedin des Roggens erhielt ich ebenso beträchtliche Mengen Säure; doch da mir ein Theil derselben vor der Wägung verloren ging, kann ich die Ausbeute nicht genauer angeben, ich schätze sie indessen auf 25—30 p.C. Ausser der Säure fand sich, bei Anwendung von reinem Mucedin, nur etwas Leucin und eine unkrystallisirbare, sehr hygroskopische Substanz, die noch nicht näher untersucht ist, keine Spur von Tyrosin. Ob nun Glutenfibrin, das dem Mucedin in seiner Zusammensetzung sehr nahe steht, ebenfalls Glutaminsäure erzeugt, habe ich aus Mangel an genügendem Material bis jetzt nicht ermitteln können.

Die Glutaminsäure löst sich in Wasser und wässerigem Weingeist bei gewöhnlicher Temperatur in nicht grosser Menge auf; zur Lösung von 1 Th. Säure in Wasser von 16° C. sind 100 Th., in Weingeist von 32 p.C. Tr. bei 15° C. 302 Th. desselben, von 80 prctg. Weingeist, bei derselben Temperatur

dagegen 1500 Th. erforderlich *). Die Löslichkeit ist bei Kochhitze erheblich grösser, doch nicht für starken Weingeist, der nach dem Erkalten der Lösung eine nur geringe Krystallisation liefert. Alkohol und Aether lösen nicht auf.

Die Lösungen in Wasser und schwachem Weingeist schmecken und reagiren stark sauer, zersetzen schon in der Kälte, leichter noch in der Wärme fast alle kohlensauren Salze unter lebhafter Kohlensäureentwicklung; im Nachgeschmack ist die Säure etwas adstringirend und erinnert dabei, wie ich schon früher bemerkt habe, entfernt an den Nachgeschmack einer geringen Menge von concentrirtem Fleischextract.

Aus der wässerigen und weingeistigen Lösung krystallisirt die Substanz, wenn sie heiss nicht gesättigt sind, langsam und erst nach längerer Zeit aus; die Krystallisation beginnt selbst bei starker Abkühlung nicht selten erst nach Tagen, verläuft darnach aber ziemlich rasch und immer erhält man prächtig glänzende, wasserklare Krystalle. Concentrirt man heisse Lösungen bis zur Bildung einer Krystallhaut und erkaltet dann, so bilden sich weisse, aus kleinen glänzenden und knirschenden Krystallen bestehende Rinden, leicht von ähnlichen Abscheidungen des Leucins zu unterscheiden; mitunter sind die kleinen Krystalle blättrig, meist aber scheinen sie kleine Prismen zu bilden. Aus der weingeistigen Lösung erhält man im Ganzen nicht so schöne und gut ausgebildete Krystalle, wie aus der Lösung in Wasser. Herr Prof. Werther hat auf meine Bitte an einigen Kry-

*) Diese Zahlen wurden in der Weise ermittelt, dass man gepulverte Substanz mit den verschiedenen Flüssigkeiten bei den oben angegebenen Temperaturen längere Zeit in Berührung liess, bei Wasser 36 Stunden, bei Weingeist 9 Tage, und öfters umschüttelte, zuletzt klar filtrirte Lösung abwog und verdampfte. Es hinterliessen hierbei:

6,339 Grm. wässerige Lösung 0,063 an Rückstand,

Verhältniss 1 : 100.

9,686 Grm. Lösung in 32 pctg. Weingeist 0,032 an Rückstand,

Verhältniss 1 : 302.

12,217 Grm. Lösung in 80 pctg. Weingeist 0,008 an Rückstand,

Verhältniss 1 : 1500.

stallen durch Messung ermittelt*), dass sie meist *mehr oder weniger verzerrte Rhombenoctaëder* sind.

Die Krystalle sind wasserfrei und können, ohne sich zu verändern, bis 100° erhitzt werden. Bei 130° C. färben sie sich wenig gelb, die Substanz wird weich und schmilzt, nicht ganz unzersetzt, zwischen 135—140° C. Die geschmolzene Säure ist gewöhnlich gelb bis gelbbraun gefärbt, bleibt auch nach dem Erkalten längere Zeit hindurch weich und erstarrt dann langsam krystallinisch. Bis zu höheren Temperaturen erhitzt, zersetzt sie sich unter Bildung gelber, alkalisch reagirender Oeltröpfchen mit Hinterlassung voluminöser stickstoffhaltiger Kohle und Entwicklung eines eigenthümlichen, verbrennendem Horn ähnlichen Geruchs. — Die Säure ist trocken geruchlos; erhitzte wässrige Lösung jedoch zeigt einen eigenthümlich sauren Geruch, wonach auf einen geringen Grad von Flüchtigkeit der Substanz geschlossen werden darf. — Die Zersetzungsproducte bei der trocknen Destillation habe ich bis jetzt nicht näher studirt.

Die Analyse der freien Säure ergab nachstehende Resultate.

1, 2, 3, Glutaminsäure aus dem sogenannten Pflanzenfibrin, in Wasser umkrystallisirt, Krystalle etwas gelb gefärbt.

4 und 5, Glutaminsäure aus Weingeist umkrystallisirt, Krystalle farblos.

6, Glutaminsäure, wenig Leucin enthaltend, aus Mucedin des Weizens.

7 und 8, Glutaminsäure aus unreinem Mucedin des Roggens, etwas Leucin enthaltend, 6—8 aus Weingeist umkrystallisirt.

1) 0,168 Grm. gaben 0,2465 CO₂ = 0,0672 C und 0,092 HO = 0,0102 H.

2) 0,1605 Grm. gaben 0,243 CO₂ = 0,066 C und 0,093 HO = 0,0103 H.

3) 0,295 Grm. gaben 0,437 Platin-Salmiak = 0,0274 N.

4) 0,1945 Grm. gaben 0,2895 CO₂ = 0,0789 C und 0,1125 HO = 0,0125 H.

*) Dies. Journ. 99, 304.

- 5) 0,352 Grm. gaben (durch Titriren in SO_3) 0,0326 N.
- 6) 0,1935 Grm. gaben 0,294 $\text{CO}_2 = 0,0802 \text{ C}$ und 0,112 $\text{HO} = 0,0124 \text{ H}$.
- 7) 0,199 Grm. gaben 0,302 $\text{CO}_2 = 0,0823 \text{ C}$ und 0,118 $\text{HO} = 0,0131 \text{ H}$.
- 8) 0,228 Grm. gaben (durch Titriren in SO_3) 0,0222 N.

Als procentische Zusammensetzung ergibt sich hieraus:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	Mittel sämtlicher Analysen
C =	41,2	41,1	—	40,56	—	41,4	41,3	— p.C.	41,1 p.C.
H =	6,2	6,4	—	6,40	—	6,4	6,5	— „	6,3 „
N =	—	—	9,25	—	9,28	—	—	9,7 „	9,4 „
O =	—	—	—	—	—	—	—	— „	43,2 „

Aus dieser Zusammensetzung berechnet sich nun die Formel $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NO}_8$ oder $\text{C}_5\text{H}_9\text{N}\Theta_4$; die Formel verlangt

	Ber.	Gef.
C =	40,8 p.C.	41,1 p.C.
H =	6,1 „	6,3 „
N =	9,5 „	9,4 „
O =	43,6 „	43,2 „

Von Salzen habe ich für die Analyse nur das Cu, Ba und Ag-Salz dargestellt, bei der Analyse mich auch mit Bestimmung der metallischen Base begnügt. Die meisten Salze können durch Kochen der wässrigen Lösung der Säure am besten mit festem, kohlensauren Salz dargestellt werden, da sie meist leicht löslich in Wasser sind, oder durch Neutralisieren mit dem freien Metalloxyd und Eindampfen der Lösung. Die Salze der Alkalien krystallisiren schwer, bilden beim Verdampfen ihrer Lösungen über SO_3 zuletzt eine syrupartige Masse, in welcher mit der Zeit kleine Krystalle, bei Ka, wie es scheint, rhombische Prismen mit pyramidalen Endflächen, entstehen; aus alkoholischer Lösung krystallisiren sie bei langsamer Verdunstung in hübschen Nadelbüscheln. Analysen dieser Salze habe ich nicht ausgeführt.

Die Verbindungen mit den alkalischen Erden sind sehr löslich in Wasser und Weingeist, trocknen über SO_3 allmählich zum durchsichtigen, farblosen Gummi ein, das nach mehreren Wochen emailartig wird, von vielen feinen Sprüngen durchsetzt.

Das *Ba-Salz*, durch Kochen der wässrigen Säurelösung mit kohlensaurem Baryt, so lange sich CO_2 entwickelte, und Verdampfen der Flüssigkeit über SO_3 , in der eben bezeichneten Weise dargestellt, bildete eine solche emailartige Masse, löslich in Wasser, neutral. Zur Analyse wurde im Platintiegel langsam verbrannt, der Rückstand in Salzsäure gelöst und die Lösung mit SO_3 gefällt;

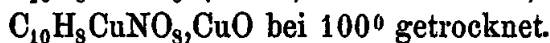
0,301 Grm. gaben bei 100° 0,006 Grm. Wasser, 0,157

$\text{BaO}, \text{SO}_3 = 0,0924 \text{ Ba} = 31,4 \text{ p.C.}$ der trocknen Substanz.
die Formel $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{BaNO}_8$ verlangt 31,9 p.C.

Glutaminsaures Kupfer erhält man, wie die gleiche Verbindung der Glycine; man kocht mit Kupferoxydhydrat, filtrirt die tiefblaue Lösung und fällt, da durch Concentriren keine Krystallisation herbei geführt wird, nach dem Erkalten mit Alkohol. Der langsam sich absetzende blaue Niederschlag, unlöslich in Wasser, besteht aus kleinen, unkrystallinischen Knollen, die auch unter dem Mikroskop keine krystallinische Textur zeigen. Denselben Körper erhält man beim Eindampfen der ursprünglichen wässrigen Lösung bis nahe zur Trockne. Zur Analyse wurde vorsichtig verbrannt und das Kupferoxyd gewogen.

0,203 Grm. lufttrocknes Salz gaben bei 100° 0,041 Wasser und liessen bei der Verbrennung 0,060 Grm. CuO .

Die Verbindung ist hiernach *neutrales glutaminsaures Kupfer*, mit 1 Mol. *Kupferoxydhydrat*, dessen Wasser bei 100° verdunstet, und entspricht der Formel



Die Berechnung fordert 29,1 p.C. Cu, gefunden sind 29,5 p.C.

Glutaminsaures Silber ($\text{C}_{10}\text{H}_8\text{AgNO}_8$) gewann ich durch Kochen der Lösung mit frisch gefälltem, kohlensauren Silber; die kochend filtrirte Lösung trübte sich zwar beim Erkalten, ich dampfte jedoch, da die Menge des Ausgeschiedenen zu gering, im Wasserbade bei Dunkelheit langsam zur Trockne. Das dunkelgrau gefärbte Salz war nur theilweise krystallisirt ohne deutlich erkennbare, regelmässige Ausbildung der einzelnen kleinen Krystalle.

0,2235 Grm. Substanz gaben $0,094 \text{ Ag} = 42,05 \text{ p.C.}$; die Formel $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{AgNO}_3$ verlangt $42,5 \text{ p.C.}$

Der Zusammensetzung dieser Salze gemäss muss man die *Glutaminsäure als einbasisch* bezeichnen.

Bleilösungen bewirken in der Säurelösung selbst bei Zusatz von Ammon keinen Niederschlag, die Bleiverbindung ist sehr löslich in Wasser, das zeigt schon die Gewinnung der Säure.

Obwohl nun meine Versuche über verschiedene Zersetzungen der Säure noch nicht weit vorgeschritten sind, so sind doch schon einige Anhaltspunkte für Beurtheilung der Natur der neuen Säure gewonnen.

Es konnte von vornherin als wahrscheinlich angesehen werden, dass die Säure eine *Aminsäure* sei und sich als erstbekanntes Glied einer neuen Gruppe den Glycinen anschliesse; die (für Aminosäuren) charakteristische Reaction der salpetrigen Säure auf Glutaminsäure lässt die Richtigkeit der Annahme kaum bezweifeln. Leitet man salpetrige Säure in die kalte wässrige Lösung, so entwickeln sich fortdauernd eine Menge Glasbläschen, die nichts anderes als N sein können. Wird nun die Lösung, sobald die Gasentwicklung aufhört, mit viel Aether durchgeschüttelt, so erhält man nach Verdunstung des Aethers einen syrupösen Rückstand von saurer Reaction und Nfrei. Eine wässrige Lösung dieser Substanz wird durch Bleisalze unter Zusatz von Ammon gefällt; Silber-salzlösungen werden, wendet man neutralisirte Lösung der Substanz an, beim Kochen schwarz, in Folge der Reduction von Ag. Den Bleiniederschlag, von welchen ich noch mehr aus der rückständigen, mit Aether geschüttelten Flüssigkeit erhielt und der zweifellos Bleioxydhydrat enthält, analysirte ich und erhielt von

0,4865 Grm. 0,0085 Grm. Wasser bei 100°C.

Durch Verbrennung von

0,4865 Grm. $0,130 \text{ Grm. CO}_2 = 0,0354 \text{ C}$ und $0,033 \text{ HO} = 0,0036 \text{ H}$ und $0,3975 \text{ PbO}$.

Es besteht hiernach die darin enthaltene organische Substanz $= 0,0805 \text{ Grm.}$ aus

C = 43,97 p.C.

H = 4,47 „

O = 51,56 „

Die durch salpetrige Säure *erzeugte Säure* würde nach Analogie der Zersetzung anderer Aminsäuren die Formel haben müssen $C_{10}H_8O_{10}$ oder $C_5H_8O_5$, und als zweibasische Säure der *Äpfelsäure* homolog sein. In der That näherten sich die Resultate der Analyse, die bei so kleiner Menge wohl sehr mangelhaft sind, einem Verhältniss zwischen C, H und O, das dem der obigen Formel nahezu entspricht; man findet $C_{10}H_{8,1}O_{8,7}$, und angenommen, dass die Säure zweibasisch sei, $C_{10}H_8,1O_{10,7}$. Sollten die weiteren Untersuchungen die ausgesprochene Vermuthung zur Gewissheit bestätigen, dann würde die Säure vielleicht *Glutansäure* genannt werden können; Glutaminsäure wäre das Amid derselben.

Ich kann nicht unterlassen, noch darauf hinzuweisen, dass mit der Entdeckung der Glutaminsäure ein neuer Beweis für die Selbständigkeit der von mir erhaltenen Proteinkörper des Weizenklebers, namentlich des Mucedins, das die Säure in so reichlicher Menge liefert, gegeben ist.

Den 31. December 1866.

LVII.

Ueber die Bestandtheile des Weizenklebers.

Von

H. Ritthausen.

Aus mehr als einem Grunde erscheint es wünschenswerth, die von mir für die verschiedenen Proteinkörper des Weizenklebers*) beibehaltenen, älteren Namen theilweise zu modificiren; da die Stoffe, denen sie ursprünglich beigelegt waren, sich als Gemenge erwiesen, so haben die Namen zum Theil auch ihre Bedeutung verloren. So wenig ich nun geneigt bin, die chemische Nomenclatur um einige Namen von Substanzen, deren Reinheit und Individualität zweifelhaft ist

*) Dies. Journ. 85, 113; 86, 257; 88, 141; 91, 296.