Für die Spaltung der Granatgerbsäure ergab sich das Schema:

XXIII.

Ueber die Zersetzungsproducte des Legumins und des Proteinkörpers der Lupinen und Mandeln beim Kochen mit Schwefelsäure.

Von

Prof. Dr. H. Ritthausen.

Das Kochen der Proteinstoffe mit Schwefelsäure habe ich gegen früher, wo auf 2 Th. trockene Substanz 5 Th. SO₃ Hydrat und 13 Th. Wasser angewendet wurden, dadurch abgekürzt, dass ich auf 1 Th. Substanz 3 Th. SO₃ und 6 Th. Wasser anwendete; es wurde, indem man den Kolben mit dem unteren Ende eines Liebig'schen Kühlers verband, 10—12 Stunden gekocht. Ich glaube, dass man unbedenklich auf die Vorschrift von Erlenmeyer und Schöffner *) wird zurückgehen können, 3 Stunden lang 1 Th. Substanz mit 5 Th. SO₃, die durch 1½ Th. Wasser verdünnt ist, zu kochen; doch habe ich bis jetzt nicht untersucht, ob die Resultate bei Anwendung dieser Methode dieselben sind, als bei Anwendung von stärker verdünnter Säure und längerem Kochen.

Die Behandlung der durch Kochen erhaltenen Flüssigkeit war dieselbe wie früher **): Abscheidung der SO₃ durch Kalkmilch, Filtriren und Auswaschen des Gypses mit heissem Wasser, Eindampfen des Filtrats bis zu ⅓—¼ des Volumens, Ausfällung des gelösten Ca durch Oxalsäure, Abscheidung der überschüssigen Säure durch Kochen mit kohlensaurem Blei, des gelösten Bleis durch SH und Eindampfen der letzten Flüssigkeit bis auf etwa ½ des Volumens der angewendeten Schwefelsäure.

*) Handwörterbuch der Chemie 8, 1052.

**) Dies. Journ. 99, 455.

Zersetzungsproducte aus dem Proteinkörper der Lupinen, dem Conglutin.

Man erhält zuerst nach 24stündigem Stehen der eingedampften Flüssigkeit *Tyrosin*; dann, wenn man nach Abfiltriren dieser Substanz etwas weiter concentrirt, nach 1—2 Tagen hauptsächlich *Leucin*; hiernach ist noch etwas Wasser verdampft worden, bei 5—6tägiger Ruhe, eine beträchtliche Menge eines *krystallinischen* mit nicht krystallinischer Substanz gemengten Körpers (3. Ausscheidung). Filtrirt man letztere ab, befreit sie auf dem Filter durch gelindes Drücken mit einem Platinspatel so viel als möglich von der Mutterlauge, wäscht dann mit wenig lauwarmem Wasser, das einen Theil der unkrystallinischen Substanz auflöst, so hinterbleibt ein fast vollkommen weisses Krystallmehl, das in heissem Wasser umkrystallisirt wird. Die erkaltete Lösung giebt nach längerer Ruhe eine Krystallisation *stark glänzender, völlig klarer durchsichtiger Krystalle* von rhombischen Formen. Die Substanz dieser Krystalle ist nach ihrem gesammten Verhalten nichts anderes als *Glutaminsäure*, welche ich unter den Zersetzungsproducten des Klebers auffand.

Die Analyse der Säure bestätigte diess; denn es wurde erhalten von

0,289 Grm. Substanz 0,4305 $\Theta\Theta_2$ und 0,1615 $H_2\Theta = 0,1174 \Theta$ und 0,0179 H.

0,236 Grm. Substanz 0,365 Platin-Salmiak = 0,0228 N.

Die hieraus berechneten Procentzahlen verglichen mit der Berechnung aus der Formel der Säure zeigten fast vollkommene Uebereinstimmung.

	Gef.	Ber. nach der Formel $\Theta_2H_9N\Theta_4$
Θ	40,62	40,81
H	6,21	6,12
N	9,66	9,52
Θ	43,51	43,45

Aus der von der Glutaminsäure abfiltrirten Mutterlauge lässt sich auch nach weiterer Concentration und nach langem Stehen an festen Substanzen nichts weiter gewinnen; die Behandlung derselben mit starkem und schwachem Alkohol,

mit einem Gemenge von Aether und Alkohol ergab nur unklare Resultate. Da sie noch stark sauer reagirte und kohlensaure Salze, unter heftiger Kohlensäureentwicklung zersetzte, so sättigte ich bei einer neuen Darstellung mit kohlensaurem Baryt und erhielt, als ich dann starken Alkohol hinzufügte, sofort einen *klebrigen seidenglänzenden, bald zu einer sehr zähen Masse erstarrenden Niederschlag*. Aus demselben, der wiederholt in Wasser gelöst und mit Spiritus gefällt wurde, gewann ich nach Abscheidung des Ba mit Schwefelsäure eine *neue Säure*, welche ich auch aus dem *Legumin in derselben Weise dargestellt habe*. Näheres über diesen Körper folgt weiterhin bei dem Legumin.

Die von diesem Niederschlage abgessenen Flüssigkeiten scheiden, wenn der Alkohol abdestillirt ist und sie dann hinreichend concentrirt sind, eine nicht bedeutende Menge eines *leucinähnlichen* Körpers ab, der aber, wie ich anzunehmen Grund habe, nicht mit dem Leucin identisch ist. Bei Behandlung der zuletzt übrig bleibenden zähen braunen Masse mit kochendem absoluten Alkohol bleibt der grösste Theil derselben ungelöst, aus der heissen Lösung aber scheidet sich beim Erkalten eine Substanz in voluminösen weissen Flocken ab, welche mit der Materie, die man bei gleicher Behandlung des zähflüssigen unkrystallinischen Restes aus den Kleberproteinstoffen gewinnt und mit dem vorhin erwähnten leucinähnlichen Körper übereinzustimmen scheint. Analysen *dieser* 1) und der *aus Kleber erhaltenen Substanz* 2) gaben die Zusammensetzung:

	1.	2.
⊕	47,03	48,21
H	7,43	7,59
N	18,46	13,02
⊖	32,08	31,18

Diese stimmt annähernd zu der Formel $\text{C}_4\text{H}_7\text{N}\Theta_2$ oder $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_2\Theta_4$.

Den unkrystallinischen zähen bräunlichen, in absolutem Alkohol unlöslichen Rückstand, welcher in verhältnissmässig bedeutender Menge gewonnen wird, habe ich bis jetzt noch gar nicht untersucht.

Zersetzungsproducte des Legumins.

Nach Ausscheidung von Tyrosin und Leucin aus der Zersetzungsflüssigkeit sind andere feste Körper auf keine Weise weder durch Stehen, Abkühlen oder Behandeln mit Alkohol zu gewinnen.

Es gab der bedeutende Rest (von 60 Grm. Erbsen-Legumin circa 28 Grm.) eine schmierige, gelbliche Masse, bei der Analyse, nachdem bei 100° im Wasserstoffstrome getrocknet war 44,42 p.C. C, 7,18 H, 15,66 p.C. N.

Da sie stark sauer reagirte und nach Monate langem Stehen über SO₂ eine nicht unbeträchtliche Quantität eines weissen festen Körpers abgeschieden hatte, so versuchte ich eine Trennung des letzteren und der Säure durch Sättigen der in Wasser gelösten Substanz mit kohlensaurem Baryt und Fällern mit Alkohol. Es entstand hierbei ein schmieriger seidenglänzender, bald zu zäher Masse erstarrender Niederschlag, der, wiederholt aufgelöst und gefällt, das Barytsalz, einer *neuen stickstoffhaltigen*, ohne Zweifel wohl einer *Aminsäure*, darstellt, und mit dem aus *Conglutin* der Lupinen in gleicher Weise erhaltenen Körper identisch ist.

Wird aus der wässerigen Lösung dieses Salzes der Baryt mit Schwefelsäure vorsichtig ausgefällt, die Flüssigkeit dann mit Thierkohle (die durch Behandlung mit Aether von allen löslichen Salzen befreit ist) entfärbt und bis zu geringem Volumen eingedampft, so scheiden sich in der Kälte und bei langsamer Verdunstung des Wassers über Schwefelsäure, weisse, rundliche, unkrystallinische, oft ziemlich grosse Knollen, bisweilen zu zusammenhängenden Krusten vereinigt, ab. Bei völligem Austrocknen über SO₂ oder auch an der Luft schrumpfen die Krusten und Knollen meist zu einer etwa dem Horn ähnlichen Masse zusammen und sind dann ziemlich hart und etwas spröde.

Diese Substanz hat einen stark sauren Geschmack, zersetzt kohlensaure Salze unter starkem Aufbrausen, löst sich sehr leicht in wenig Wasser, aus dem sie bei langsamer Verdunstung desselben sich immer wieder in Knollen ausscheidet.

Ich analysirte sie mit folgenden Resultaten bei 100° getrocknet.

1) Substanz aus dem Proteinkörper der Lupinen.

0,2013 gaben 0,2835 $\Theta\Theta_2$ und 0,109 $H_2\Theta = 0,0773 \Theta$ und 0,0121 H, als Rückstand im Platinschiffchen = 0,006 Asche.

0,375 gaben 0,704 Platin-Salmiak = 0,044 N.

2) Substanz aus Legumin.

0,2315 gaben 0,3275 $\Theta\Theta_2$ und 0,1255 $H_2\Theta = 0,0893 \Theta$ und 0,0138 H, als Rückstand im Platinschiffchen = 0,0045 Asche.

0,205 gaben 0,384 Platin-Salmiak = 0,02407 N.

Nach Abrechnung der Asche erhält man nun für

	1.	2.	Mittel
Θ	39,59	39,34	39,46
H	6,19	6,09	6,14
N	12,12	11,97	12,04
Θ	42,10	42,60	42,36

Dieser procentigen Zusammensetzung entspricht die Formel $2(\Theta_3H_7N\Theta_3) + \frac{1}{2}H_2\Theta$ oder $2(C_8H_7NO_6) + HO$, welche erfordert

	Ber.	Gef.
Θ	39,50	39,46
H	6,17	6,14
N	11,52	12,04
Θ	42,81	42,36

Diese übersieht man vom Wasser ab, drückt die Zusammensetzung der von Laurent und Gerhardt*) entdeckten *Succinaminsäure* aus, welche im freien Zustande nicht bekannt ist.

Um das Aequivalentgewicht der Säure zu bestimmen, stellte ich das Barytsalz dar, durch Kochen der Säurelösung mit kohlensaurem Baryt und bestimmte dessen Gehalt an Baryt durch Fällern mit Schwefelsäure. Das Salz bildet nach dem Verdunsten des Wassers eine gummiartige Masse; ich trocknete dasselbe bei 100° so lange, als eine Gewichtsabnahme statt fand, was 5 Tage dauerte. Da sich das Salz hierbei aber etwas braun gefärbt hatte und mit dieser Färbung auch in Wasser löste, so muss wohl auf eine theilweise, wenn auch nicht erhebliche Zersetzung während des Trocknens geschlossen werden.

*) Gerhardt, *Traité de chimie organ.* Tom II, p. 474.

1,534 Grm. des so getrockneten Salzes gaben :

0,617 BaS $\ddot{O}$ = 0,363 Ba = 23,66 p.C. Ba.

Die Formel $C_{16}H_{13}BaN_2O_{12}$, aus welcher sich 22,74 p.C. Ba berechnen, würde dem gefundenen Inhalt an Baryum ziemlich gut entsprechen, damit aber erwiesen sein, dass die Säure *nicht Succinaminsäure* ist, sondern eine Aminsäure von der Zusammensetzung $C_{16}H_{14}N_2O_{12}(C_8H_{14}N_2O_6)$.

Andere Salze habe ich bis jetzt nicht untersuchen können, ebenso wenig die Zersetzungsproducte der Säure, namentlich die bei Einwirkung von salpetriger Säure, welche für die Entscheidung der Frage, ob die Säure Succinaminsäure ist oder nicht, von Bedeutung sind. Sollte bei späteren Untersuchungen sicher dargethan werden, dass die Säure eine eigenthümliche Substanz ist, würde ich ihr den Namen *Legaminsäure* beilegen. Dieselbe löst sich sehr leicht in Wasser und scheidet sich auch aus der concentrirten Lösung erst nach längerer Zeit ab; in starkem Weingeist ist sie auch beim Kochen nicht sehr löslich, leichter in schwächerem, etwa 50—60 procentigen Weingeist und bildet aus solchen in der Hitze gesättigten Flüssigkeiten ausgeschieden kleine durchscheinende Knollen.

Die weingeistige Flüssigkeit, welche bei Fällung des erwähnten Ba-salzes erhalten wird, giebt nach der Concentration eine bräunliche schmierige Masse, aus welcher bei längerer Ruhe sich noch eine geringe Menge fester Substanz absondert. Die bräunliche weiche Substanz scheint allen Eigenschaften nach mit den ähnlichen Materien aus Kleber und Conglutin der Lupinen übereinzustimmen. Doch muss ich die nähere Untersuchung all dieser Stoffe gegenwärtig auf spätere Zeit verschieben.