Diese Zahlen weichen ein wenig von denen ab, die Pelletier und Couërbe fanden. Diese sind nämlich:

Wasserstoff	6,00
Kohlenstoff	60,91
Sauerstoff	33,09
	<hr/> 100,00.

LXIII.

Ueber den Leimzucker und das Leucin.

Von

G. J. MULDER.

(*Bulletin de Néerlande*, No. 19. 1838.)

Braconnot hat zwei interessante Substanzen entdeckt, die bei der Zersetzung des Leims oder des Fleisches durch Schwefelsäure erzeugt werden. Er nannte sie *Leimzucker* und *Leucin*.

Ich schied diese beiden Körper auf verschiedene Weise ab.

1) Durch Kochen von Leim mit Actzkali erhält man sie alle beide; 2) eben so durch Kochen des Fleisches mit demselben Alkali; 3) durch Behandeln des Eiweisses mit Kali erhält man nur Leucin; 4) eben so, wenn man nach Braconnot's Verfahren Leim oder Fleisch behandelt; 5) wenn man Käsestoff faulen lässt, erzeugt sich gleichfalls Leucin.

Wenn man Leim mit Aetzkali kocht, so entwickelt sich viel Ammoniak. Sättigt man das Alkali mit Schwefelsäure, dampft ab und scheidet das schwefelsaure Kali ab, so kann man vermittelst Alkohols Leucin und Leimzucker aus dem Rückstande ausziehen. Da das Leucin in Alkohol löslicher als der Zucker ist, so kann man sie sehr leicht von einander abscheiden. Der Leimzucker erzeugt sich in grösserer Menge als das Leucin.

Nach Behandlung von Leim mit Schwefelsäure und Sättigung der Säure mit Kreide zog ich den Rückstand mit Alkohol aus und verschaffte mir eine grosse Menge Leucin, nebst sehr wenig Leimzucker, während nach Braconnot das Extract, wenn man es einige Monate ruhig stehen lässt, Leimzucker im Ueberschusse, nebst ein wenig Leucin giebt.

Das Eiweiss, durch Kali zersetzt, giebt sehr reines Leucin und auch in hinreichender Menge.

Ich übergehe für jetzt die Details der Zersetzungen, welche bei der Bildung des Leimzuckers und des Leucins stattfinden, um später wieder darauf zurückzukommen.

Leimzucker.

Man kann diesen Körper in Gestalt von Prismen von einer bedeutenden Grösse erhalten, wenn man eine Auflösung in Alkohol einer freiwilligen Verdunstung überlässt, oder in Rhomboëdern, wenn der Alkohol verdünnt war. Sie sind farblos, geruchlos und haben einen sehr süssen Geschmack. Dieser Zucker ist in 4,4 Wasser und 930 Alkohol, der bei 17,5° ein specifisches Gewicht von 0,828 hat, löslich. Verdünnter Alkohol löst ihn leichter auf. Aether löst ihn nicht auf. Kochender Alkohol, mit Leimzucker gesättigt, wird beim Erkalten trübe. Er verändert sich nicht an der Luft.

Bei 110° verliert der Leimzucker kein Wasser. 0,200, mit Bleioxyd gemengt, verloren bei 110° 0,025 Wasser. Bei 178° fängt er zu schmelzen an und zersetzt sich, indem er die Producte thierischer Substanzen und eine voluminöse ohne Rückstand verbrennliche Kohle giebt. Die Schwefelsäure löst ihn bei der gewöhnlichen Temperatur auf, ohne sich zu färben. Er wird beim Erhitzen schwarz. Die Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure lösen ihn in der Kälte ohne eine merkliche Wirkung auf. Durch Aetzkali und Ammoniak geschieht es mit Leichtigkeit.

Eine wässrige Auflösung reagirt weder sauer noch alkalisch. Sie wird weder durch schwefelsaures Kupferoxyd, noch basisch essigsaures Bleioxyd, noch durch salpetersaures Silberoxyd, durch salpetersaures Quecksilberoxydul oder Quecksilberoxyd, noch durch Galläpfeltinctur getrübt. Verdünntes Eisenchlorid wird davon rothbraun gefärbt.

Leimzucker, bei 100° getrocknet und in einen Strom Chlorwasserstoffgas oder Ammoniakgas gebracht, absorbirte nichts davon.

Die Analyse dieses Körpers bietet einige Schwierigkeiten dar und kann nur in einer sehr langen Röhre bewirkt werden, um die flüchtigen Producte zu zersetzen. Die letzten Theile der Kohle lassen sich nur schwer verbrennen.

I. 0,263 gaben 0,326 Kohlensäure und 0,154 Wasser.

292 Mulder, über Leimzucker und Leucin.

II. 0,315 gaben 0,388 Kohlensäure und 0,184 Wasser.

III. 0,216 gaben 0,267 Kohlensäure und 0,126 Wasser.

0,441 gaben Stickstoff bei 759 M. und 17° vor dem Versuche 106 Cubikcentimeter,

Stickstoff bei 760 M. und 14° nach dem Versuche 176 Cubikcentimeter.

Diess giebt 19,45 Procent Stickstoff.

Mit Kupferoxyd verbrannt, gab er $\text{C} + \text{N}_{54}$ Cubikcentimeter und N_{11} Cubikcentimeter. Nun verhält sich $\text{C} : \text{N} = 4 : 1$ dem Volumen nach. Die Menge von N, aus der Menge des Kohlenstoffes nach I. abgeleitet, betrug 19,84.

Die Zusammensetzung des wasserhaltigen Leimzuckers in 100 Theilen ist daher:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	34,27	34,06	34,19
Wasserstoff	6,51	6,49	6,48
Stickstoff	19,84	19,84	19,84
Sauerstoff	39,38	39,61	39,49.

Wir haben weiter oben gesehen, dass 100 Theile trocknen Leimzuckers durch Bleioxyd 12,5 chemisch gebundenes Wasser verloren. Rechnen wir 2 Atome Wasser auf 1 Atom Leimzucker, so beläuft sich das Atomgewicht des wasserhaltigen Leimzuckers auf 1799,76 und des wasserfreien auf 1574,8.

Die Zusammensetzung ist daher folgende:

Wasserhaltiger Leimzucker.			
Kohlenstoff	8	611,496	34,39
Wasserstoff	18	112,316	6,32
Stickstoff	4	354,072	19,92
Sauerstoff	7	700,000	39,37
		1777,884	100,00.

Wasserfreier Leimzucker.			
Kohlenstoff	8	611,496	39,39
Wasserstoff	14	87,357	5,62
Stickstoff	4	354,072	22,80
Sauerstoff	5	500,000	32,19
		1552,925	100,00.

Mit 100 Theilen wasserfreien Zuckers verbinden sich 14,0 Wasser nach dem Versuche, worin 12,7 Wasserstoff enthalten sind. Die Hälfte dieser Menge beträgt 6,35, was $\frac{1}{3}$ von 32,19 ist.

Die Zusammensetzung des Leimzuckers steht zu der des Rohrzuckers in Verhältniss; denn wir haben:

Der Leimzucker wird durch die Haloide zersetzt. Chlor, mit wasserhaltigem Leimzucker zusammengebracht, zersetzt ihn sogleich. Es entwickelt sich Wasser und Chlorwasserstoffsäure, und es bleibt ein brauner, harter, zum Theil in Wasser löslicher Körper zurück, der diese Flüssigkeit braun macht. Die stark saure Flüssigkeit setzt beim Filtriren in wenig Flüssigkeit grosse prismatische Krystalle ab. Ihre Menge reichte aber nicht hin, um sie gehörig zu untersuchen. Durch das Brom und Jod erleidet der Leimzucker dieselben Umwandlungen.

Mit Bleioxyd und Wasser gekocht, bildet sich eine lösliche Verbindung von Leimzucker mit Bleioxyd und eine andre in Wasser unlösliche. Die Flüssigkeit wurde filtrirt und gab nach dem Erkalten prismatische Krystalle. Im luftleeren Raume getrocknet, effloresciren sie. Die Analyse des in einem Bade von Chlorcalcium getrockneten Salzes gab folgende Resultate.

0,430 gaben 0,268 Bleioxyd und Blei, in denen 0,184 Blei enthalten waren. 0,853 gaben 0,159 Wasser. Ich liess den Kohlenstoff unbeachtet, um hinsichtlich des Wasserstoffes genauere Resultate zu erhalten. Wir haben daher:

	Atome.	Berechnet.	Gefunden.
Kohlenstoff	8	14,08	
Wasserstoff	14	2,01	2,06
Stickstoff	4	8,16	
Sauerstoff	5	11,51	
Bleioxyd	2	64,24	64,93.

Der Sauerstoff des Bleioxydes beträgt nach der Berechnung 4,607. Diess ist $\frac{2}{5}$ von 11,51.

Die Salpetersäure löst den Leimzucker eben so gut in der Wärme als in der Kälte ohne alle Zersetzung auf, wie Braconnot bewiesen hat. Es bilden sich Krystalle nach dem Erkalten, welche mehrere von einander verschiedene Formen annehmen. Die Flüssigkeit, der Ruhe überlassen, giebt oft nur

294 Mulder, über Leimzucker und Leucin.

Krystalle, wenn das Gefäß, worin sie sich befindet, ein wenig geschüttelt wurde. Alsdann erzeugt sich augenblicklich, wie bei der schnellen Krystallisation des schwefelsauren Natrons, eine krystallinische Masse, aus Nadeln bestehend, die von einem gemeinschaftlichen Punkte ausgehen. Gewöhnlich erhält man schöne durchsichtige rhombische Krystalle. Nachdem sie über Schwefelsäure getrocknet worden waren, gab mir ihre Analyse folgende Resultate:

0,534 Substanz, 0,355 Kohlensäure, 0,207 Wasser.

	Atome.	Berechnet.	Gefunden.
Kohlenstoff	8	18,19	18,33
Wasserstoff	22	4,09	4,31
Stickstoff	8	21,11	—
Sauerstoff	19	66,61	—

Die Analyse gab daher $C_8H_{14}N_4O_5 + 2\ddot{N} + 4H$. Um die Genauigkeit derselben zu controliren und die Sättigungscapacität der Leimzuckersalpetersäure zu bestimmen, wurden 0,479 Säure, nach dem Trocknen über Schwefelsäure, in Barytwasser aufgelöst. Der Ueberschuss an Baryt wurde durch Kohlensäure entfernt und der aufgelöste kohlensaure Baryt durch Kochen. Nach dem Filtriren und Waschen gab die in die Flüssigkeit gebrachte Schwefelsäure 0,592 schwefelsauren Baryt, welche 0,3895 Baryt enthielten, in denen sich 0,0407 Sauerstoff befanden. In der wasserfreien Leimzuckersalpetersäure $C_8H_{14}N_8O_{15}$ finden sich 51,60 Procent Sauerstoff, was in 0,479 wasserhaltiger Säure

für den in dem Zucker enthaltenen Sauerstoff giebt 0,07133

für den in der Salpetersäure enthaltenen Sauerstoff 0,14268

$$0,21401 = 0,0407 \times 5.$$

Es scheint daher, dass der Baryt den Zucker und die Salpetersäure sättigt und dass das wasserfreie Barytsalz besteht aus $(C_8H_{14}N_4O_5 + Ba) + 2(\ddot{N}Ba)$. Das Atom der wasserfreien Säure ist nach der Formel $C_8H_{14}N_8O_{15} = 2907,00$; nach dem Versuche $1018 \times 3 = 3054$; das Atom der wasserhaltigen Säure $C_8H_{22}N_8O_{15} = 3356,91$.

Leucin.

Unter diesem Namen hat Braconnot einen weissen pulverigen, in Wasser löslichen, in unregelmässigen Körnern krystallisirbaren, zwischen den Zähnen knirschenden Körper beschrieben, der einen Bouillongeschmack besitzt, bei einer Temperatur über 100° schmelzbar, zum Theil sublimirbar, in Alkohol nicht sehr löslich ist und mit den Metallsalzen keine Niederschläge bildet, ausgenommen mit dem salpetersauren Quecksilberoxyd, das ein weisses Magma und eine überstehende rosenfarbige Flüssigkeit giebt. Braconnot bereitete das Leucin aus Fleisch vermittelst Schwefelsäure.

Man kann es auf verschiedene Weise erhalten. Beim Kochen von Leim, Eiweiss oder Fleisch mit Aetzkali wird es in verschiedener Menge erzeugt. In jedem Falle entwickelt sich Ammoniak. Nach der völligen Zersetzung sättigt man das Kali mit Schwefelsäure. Man erhält eine sehr beträchtliche Menge Eiweiss mit zwei Extractivstoffen vermischt, von denen wir später sprechen werden. Aus dem Fleische erhält man zugleich etwas Leimzucker, der dem Leucin beigemengt ist. Aus dem Leime endlich erhält man viel Leimzucker mit ungefähr $\frac{1}{5}$ Leucin. Man scheidet sie aus dem Extracte durch Alkohol und wiederholte Krystallisationen ab.

Durch die Wirkung der Schwefelsäure auf Eiweiss, Fleisch oder Leim erhält man viel Leucin und weniger Leimzucker. Die Producte sind übrigens dieselben.

Braconnot scheint das Leucin nicht in isolirtem Zustande erhalten zu haben, sondern mit etwas Leimzucker verbunden. Es besitzt folgende Eigenschaften, wie ich sie an dem aus Leim, Fleisch und Eiweiss entweder vermittelst Schwefelsäure oder Kali bereiteten oder endlich dem aus verfaultem Käse abgeschiedenen Leucin beobachtete.

Wenn es in Alkohol krystallisirt, so zeigt es sich in Gestalt perlmutterartiger Schuppen, welche die grösste Aehnlichkeit mit dem Cholesterin haben. An der Luft leidet es keine Veränderung. Bei 170° wird es ganz sublimirt, ohne vorhergehende Schmelzung, ohne Zersetzung und ohne einen Rückstand zu lassen. Es ist weich anzufühlen, nicht so schwer als Wasser, unlöslich in Aether, löslich in 27,7 Wasser und

296 Mulder, über Leimzucker und Leucin.

in 658 Alkohol, der bei 17,50 ein specifisches Gewicht von 0,828 hat. Eine in der Wärme gesättigte weingeistige Auflösung trübt sich beim Erkalten.

Die concentrirte Schwefelsäure löst es selbst beim Erwärmen auf, ohne sich zu färben. Die Salpetersäure löst es in der Kälte auf; in der Wärme giebt sie Gase. Braconnot bereitete auf diese Weise eine eigenthümliche Säure, die er Leucinsalpetersäure nennt. Ich habe sie noch nicht untersucht. Die Salpetersäure zersetzt das Leucin durch die fortgesetzte Wirkung der Wärme, indem sie nur Gase ohne allen Rückstand giebt. Das Leucin ist in Chlorwasserstoffsäure, in Aetzkali und Ammoniak löslich.

Seine wässerige Auflösung reagirt weder sauer noch alkalisch.

Bis 108° erhitzt, verliert es kein Wasser. Nach Berzelius's Verfahrensart mit Bleioxyd gemischt, verliert es ebenfalls kein Wasser. Das Leucin enthält also kein chemisch gebundenes Wasser.

Das Chlor zersetzt es und erzeugt unter andern denselben braunen, harten Körper, welchen der Leimzucker giebt, und ausserdem eine flüchtige Flüssigkeit von schöner rother Farbe.

Das Chlorwasserstoffgas wird von dem Leucin absorbirt.

I. 0,134 hatten 0,037 von diesem Gase absorbirt, nachdem ein Strom trockner Luft von 100° darüber geleitet worden war. Diess giebt für das Atomgewicht des Leucins 1655. II. 0,191 absorbirten 0,054. Diess giebt 1608. Das Leucin von I. war mittelst Schwefelsäure aus Leim, das von II. mittelst derselben Säure aus Fleisch bereitet. I. 0,166 Leucin, bei 108° getrocknet und aus Eiweiss mittelst Kali bereitet, gaben 0,334 Kohlensäure und 0,139 Wasser.

II. 0,241, bei 100° getrocknet und aus Leim mittelst Kali's bereitet, gaben 0,484 Kohlensäure und 0,200 Wasser.

0,286 von dem letzteren gaben:

Stickstoff bei 17° und 762,5 M. vor dem Versuche 107,5 Cubikcentimeter.

Stickstoff bei 18,75° und 763,5 M. nach dem Versuche 133,5 Cubikcentimeter.

Hieraus folgt:

	I.	II.	Atome.		Berechnet.
Kohlenstoff	55,64	55,53	12	917,244	55,79
Wasserstoff	9,30	9,22	24	149,755	9,11
Stickstoff	10,51	10,51	2	177,036	10,77
Sauerstoff	24,55	24,74	4	400,000	24,33
				1644,035	100,00.

Mit 100 Theilen Leucin verbinden sich nach dem Versuche I. 27,5 Chlorwasserstoffsäure; nach der Formel 27,7, in denen sich 0,7595 Wasserstoff befinden. Diess giebt $\frac{1}{12}$ von 9,11.

LXIV.

Ueber die Xanthoproteinsäure.

Von

G. J. Mulder.

(Bulletin de Néerlande, No. 19. 1838.)

Unter dem Namen gelbe Säure (*acide jaune*) haben Fourcroy und Vauquelin einen eigenthümlichen Körper beschrieben, welcher durch Reaction von Salpetersäure auf Fleisch oder Faserstoff erzeugt wird. Nach Berzelius entwickelt sich dabei Stickstoffgas und es bildet sich zugleich Aepfelsäure.

Ich digerirte gereinigtes, wasserhaltiges Eiweiss *) 24 Stunden lang in der Kälte mit reiner Salpetersäure. Der gebildete gelbe Körper wurde mit Wasser gemischt. Das Wasser wurde abgegossen, das gelbe Pulver auf einem Filter gesammelt, ausgedrückt und mit kochendem Wasser und kochendem Alkohol so lange ausgewaschen, bis es nicht mehr auf blaues Lackmuspapier reagirte. Ich nenne diesen Körper mit Rücksicht auf seinen Ursprung und seine Farbe *Xanthoproteinsäure*.

Der blassgelbe Körper erhält beim Trocknen eine schöne Orangefarbe. Er ist in kaltem Wasser, kaltem Alkohol und kaltem Aether unlöslich, nicht sehr löslich in kochendem Wasser, schwerer als Wasser, pulverig. Er brennt mit einer Flamme und lässt eine voluminöse Kohle zurück, die keine Asche giebt. Salpetersäure löst ihn bei einer gelinden Wärme in eine gelbe Flüssigkeit auf, welche aus xanthoproteinsaurem Ammoniak, Oxalsäure und Salpetersäure besteht.

*) Wendet man trockne Substanzen an, so ist es sehr schwierig, die reine gelbe Substanz zu erhalten.