krystallisirten Säure lag in 10 Versuchen zwischen 140,1° und 141,5°.

Die Barytsalze der γ - und δ -Säure verändern sich ein wenig bei 150°, das der α -Säure nicht.

Die Schlussfolgerungen, die der Verf. aus den bisherigen Angaben zieht, sind diese:

1) Der Schmelzpunkt der Säuren, welcher bei den verschiedenen Modificationen zwischen 128° und 141° liegt, steigt in dem Maasse, wie mehr Kraft zu ihrer Darstellung aufgewendet worden ist (*with the amount of force expended in their preparation*) und in demselben Verhältniss werden ihre Barytsalze leichter zersetzbar. Das α -Säurehydrat schmilzt zuerst bei 128°, das γ -Säurehydrat bei 136° und das δ -Säurehydrat bei 141°.

2) Ebenso wirkt eine längere Erhitzung auf Erhöhung des Schmelzpunktes der Säure, so dass der von der α - und γ -Säure schliesslich sich der von der δ -Säure nähert.

Das α -saure Barytsalz gewinnt durch kurzes und mässiges Schmelzen die Löslichkeit des δ -Salzes. Die Barytsalze der α - und δ -Säure behalten bei wiederholter Krystallisation keine constante Löslichkeit, dagegen thut diess das γ -Salz.

Ueber die Methode der Schmelzpunktbestimmung sagt der Verf. nichts Specielles, auch nicht darüber, ob er den Argwohn hat, dass bei längerem Schmelzen der Säure kleine Mengen Nebenproducte entstehen, die etwa von Einfluss auf den Schmelzpunkt sein könnten.

LV.

Untersuchungen über einige Bestandtheile des Roggensaamens.

Von

H. Ritthausen.

Der Roggensaamen war schon mehrfach Gegenstand der Untersuchung verschiedener Chemiker. Von den älteren dieser Untersuchungen sind mir, nach auszüglichen Mit-

theilungen, nur die von Heldt*) und Einhof**) bekannt und beziehen sich diese auf den angeblich im Roggen enthaltenen Pflanzenleim. Aus neuerer Zeit stammen die Mittheilungen von von Bibra***), welcher alle Bestandtheile, die im Weizenkleber von ihm aufgefunden wurden, auch im Roggen gefunden haben will, aber wie ich nachher zeigen werde, ebenso wie die früheren Forscher, nur unreine Präparate unter den Händen gehabt hat. Pflanzenleim ist nicht darin enthalten. Von der Substanz, die er als Pflanzenleim ansah, sind nur Stickstoff- und Schwefelbestimmungen ausgeführt worden, die die Zahlen 15,73, 15,50 und 15,52 für N und 0,973, 0,950 für S ergaben. Analysen des Caseins wurden, wie es scheint, nicht gemacht, wenigstens nicht mitgetheilt; die in Alkohol und Wasser unlösliche stickstoffhaltige Substanz soll, so wird angenommen, dem Fibrin des Weizens entsprechen, obwohl ihr verschiedene Eigenschaften des Kleber-Fibrins abgehen. Ueber die Eigenschaften des Pflanzenleims u. s. w. bemerkt von Bibra: „Albumin und Pflanzenleim des Roggens sind, wie fast alle anderen aus demselben dargestellten Substanzen, etwas dunkler als jene des Weizens, was von dem Farbestoff der äusseren Schale des Kerns herrührt. Im Uebrigen verhalten sie sich gegen Säuren und andere Reagentien wie jene.“

Die Ergebnisse meiner Untersuchungen des Weizenklebers †), nach welchen derselbe aus vier, sowohl in ihrer Zusammensetzung, als auch in ihren Eigenschaften sehr verschiedenen Proteinkörpern zusammengesetzt ist, gaben mir Veranlassung, andere Getreidesaamen auf den Gehalt an dem einen oder dem anderen dieser Materien zu untersuchen, und dabei die Natur der in ihnen enthaltenen Proteinkörper, so weit diess möglich, näher zu bestimmen. Im Folgenden sind die Resultate zusammengestellt, welche ich bis jetzt beim Roggen erhalten habe.

*) L. Löwig, *Chemie der organ. Verb.* Bd. 1, p. 526.

**) Franz Schulze, *Lehrbuch der organ. Chemie f. Landwirthe*, 2. Abth., p. 409.

***) v. Bibra, *die Getreidearten und das Brot*, p. 291.

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

Proteinstoffe des Roggens.

Die Darstellung solcher Körper aus dem Roggen bietet nicht geringe Schwierigkeiten. Da man weder von feinem Schrot, noch von Mehl, ähnlich wie bei Weizen Kleber gewinnen kann, so sind sie aus dem Gemenge mit einer grossen Masse anderer Substanzen abzuscheiden, und nicht leicht in reinem Zustande, ebensowenig leicht in grösseren Quantitäten darzustellen, besonders erschwerend wirkt hierbei ein in Weingeist lösliches Gummi, das (im Nachfolgenden ist Näheres über dasselbe angegeben), allmählich zwar unlöslich wird, aber kaum vollständig getrennt werden kann. Stark braun gefärbte stickstoffhaltige Materien ferner hängen den Proteinkörpern hartnäckig an. Da kalter Weingeist nur wenig löst, auch wenn ihm geringe Mengen Säuren (Essigsäure, Weinsäure z. B.) zugesetzt sind, so muss ausgekocht werden, unzweifelhaft wird aber bei der Hitze von 85—90° C. ein Theil der löslichen Substanz durch die Wirkung der Wärme, ähnlich wie beim Kleber, in unlösliche Modification übergeführt. In kalihaltigem Wasser lösen sich wohl namhafte Quantitäten auf, und ist aus dieser Lösung das nachfolgend beschriebene Para-Casein zu gewinnen, doch erhält man sehr viel Flüssigkeit, aus welcher sich durch Fällung nicht viel ergibt; Concentration durch Eindampfen im Wasserbade kann aber wegen der hierbei eintretenden Veränderung der gelösten Substanzen nicht angewendet werden, selbst wenn man mit Essigsäure schwach übersättigt hat. — Nach mancherlei, mit mehr oder weniger Erfolg gekrönten Versuchen bin ich bei folgenden Behandlungsweisen stehen geblieben, bei deren Anwendung es gelang 2 Stoffe darzustellen, deren einer am meisten mit dem Mucedin des Weizens übereinkommt, der andere aber die Zusammensetzung des Para-Caseins (Legumin) hat; *Pflanzenleim* und *Kleber-Fibrin* habe ich nicht auffinden und nachweisen können.

a) Para-Casein oder Gluten-Casein (Legumin).

Die Darstellung dieser Substanz ist verhältnissmässig einfach. Feines Roggenschrot wird mit viel Wasser, das in 1000 Th. 2 Th. Kalihydrat enthält, übergossen und der Ein-

wirkung desselben bei der Temperatur von 1—2° C. mehrere Tage hindurch, die ersten 24 Stunden unter häufigem und heftigem Umrühren, überlassen. Die unlöslichen Massen setzen sich nach etwa 3—4 Tagen vollständig ab; die bräunlich-gelbe, völlig klare Lösung über denselben wird mit dem Heber abgezogen, erforderlichen Falls zur Abscheidung von Kleienresten noch filtrirt und dann mit Essigsäure sehr schwach übersättigt. Es scheidet sich, hat man nur geringen Ueberschuss an Säure angewendet, eine grauweisse schleimige flockige Substanz ab, die man, nachdem sie sich in längerer Zeit abgesetzt hat und die Mutterlauge mit dem Heber weggenommen ist, mit starkem Weingeist mischt und nach mehrfach wiederholtem Behandeln mit solchem, durch absoluten Alkohol möglichst vollständig entwässert, wenn nöthig, nun noch mit Aether digerirt und den Rest des Aethers mit absolutem Alkohol hinwegnimmt, zuletzt, wenn durch Filtriren der Alkohol möglichst beseitigt ist, in der Leere über Schwefelsäure trocknet. Zur Abkürzung des Trocknens in der Leere kann auch durch feines Leinen filtrirt und ein grosser Theil des Alkohols durch Auspressen mit der Hand zuvor entfernt werden; man hat dann aber die Substanz möglichst rasch in den Trockenapparat zu bringen, da sie in Berührung mit feuchter Luft sich schwärzlich färbt. Bei der Behandlung mit Alkohol, welche in gewöhnlicher Zimmertemperatur geschehen kann, verliert die Masse ihre anfängliche schleimige Consistenz, und schrumpft zu kleinen, aber sehr voluminösen lockeren Flöckchen zusammen, zugleich werden durch die anfangs sehr verdünnten weingeistigen Lösungen sonst vorhandene Stoffe in Lösung erhalten und mit jenen beim Abgiessen oder Abnehmen mit dem Heber von der decantirten Substanz weggeschafft. Immer habe ich bis zuletzt mittelst Decantiren ausgewaschen.

Um eine möglichst gute Ausbeute an Material zu gewinnen, muss das Roggenschrot mehrere Male mit kühligem Wasser bei der oben angegebenen Temperatur behandelt werden; doch ist schon bei der 3. Portion die Menge der durch Essigsäure gefällten Substanz gering.

Die Substanz bildet in der Leere, ohne dass sie vorher

ausgepresst worden ist, völlig getrocknet, eine lose zusammenhängende, scheinbar homogene Masse von gelblich-grauer Farbe und mit erdigem Bruch; vor dem Trocknen ausgepresst ist sie bröcklich und sieht weiss-schmutzig-grau oder bläulich-grau aus, in Folge wohl der wenn auch kurz andauernden Berührung mit feuchter Luft.

Zur Bestimmung des C und H verbrannte ich im Platinschiffchen mit darüber geleitetem Luft-, später Sauerstoffstrom; bei allen Analysen blieb im Schiffchen 2—3 Mgrm. einer mineralischen Substanz, in Form eines geschmolzenen klaren Tröpfchens zurück, vielleicht, zufolge eines geringen Gehalts der Substanz an Phosphor, — Phosphorsäure. Stickstoff bestimmte ich in bekannter Weise durch Auffangen des Ammoniaks in titrirter Schwefelsäure und Zurücktitriren mit Klauge. Schwefel ist wie früher bei den Proteinstoffen des Weizens durch Schmelzen mit reinem Kalihydrat und Salpeter bestimmt worden. Substanz bei 125—130° getrocknet.

Es wurde erhalten von

- 1) 0,295 Grm. Substanz mit 0,002 Grm. Asche 0,550 CO₂
= 0,150 C und 0,1835 HO = 0,0204 H.
- 2) 0,2805 Grm. Substanz mit 0,002 Grm. Asche 0,526 CO₂
= 0,1434 C und 0,169 HO = 0,0188 H.
- 3) 0,285 Grm. Substanz mit 0,002 Grm. Asche 0,532 CO₂
= 0,1451 C und 0,165 HO = 0,0183 H.
- 4) 0,4635 Grm. Substanz 0,090 NH₃ = 0,074 N.
- 5) 0,751 Grm. Substanz 0,057 BaS = 0,0782 S.

Eine geringe Menge phosphorsaure Ammoniak-Magnesia, die aber nicht gewogen ist, wurde in einem besonderen Versuch mit 1 Grm. Substanz aus der Schmelze mit Kali und Salpeter erhalten.

Nach diesen Resultaten berechnet sich für aschefreie Substanz:

	1.	2.	3.	4.	5.		Mittel
C	51,1	51,4	51,2	—	—	p.C.	51,23
H	6,9	6,7	6,5	—	—	"	6,70
N	—	—	—	15,96	—	"	15,06
S	—	—	—	—	1,04	"	1,04
O	—	—	—	—	—	"	25,07

Hiernach kommt diese Substanz des Roggens in ihrer Zusammensetzung *fast genau* mit dem *Para-Casein des Klebers*, das man auch wohl mit *Gluten-Casein* bezeichnen kann, überein, ebenso mit dem Legumin nach verschiedenen Analysen von Rilling und Norton, von denen ich einige anführe:

	Gluten-Casein		Legumin der Erbsen		
	a) des Weizens *)	b) des Roggens	c) nach Rilling **)	d) Desgl. **)	e) nach Norton ***)
	nach Ritthausen				
C	51,0	51,23	50,68	50,51	50,72
H	6,7	6,70	6,74	6,93	6,56
N	16,1	15,96	16,50	16,58	15,77
O	25,4	25,07	25,60	25,42	23,87
S	0,8	1,04	0,48	0,56	0,77

2,31 Phosphor.

Die Analysen der verschiedenen Forscher über Legumin haben allerdings so mannigfaltige und so sehr abweichende Resultate gegeben, dass man unmöglich annehmen kann, sie haben ein und dieselbe Materie und immer reine Substanzen unter den Händen gehabt; 50,5 p.C. und 54,3—55,05 p.C. C, 14,0 und 18,77 p.C. N, sind zu verschiedene Zahlen, als dass man sie für ein und dieselbe Materie gelten lassen darf. Ich wählte darum zur Vergleichung mit der Zusammensetzung des Gluten-Caseins die Analysen solcher Materien aus, die, so weit man ersehen kann, mit diesem, wenn auch nicht identisch, doch nahezu übereinstimmend sind.

Das getrocknete Gluten-Casein des Roggens ist völlig unveränderlich an der Luft, aber mit Wasser angefeuchtet, färbt es sich bald dunkel und verwandelt sich zuletzt in eine dunkelbraune hornartige Masse †). Das Casein des Weizens

*) Dies. Journ. 91, 303.

**) Ann. d. Chem. u. Pharm. 58, 303. (Nach Gerhardt, *Traité de chim. organ.* 4, 490.)

***) Sillim. Amer. Journ. [2] 5, 22; Liebig und Kopp, *Jahresbericht* 1, 845.

†) Eine solche Dunkelfärbung ist schon von Einhof beobachtet worden, derselbe hielt aber die Substanz für Eiweiss. Schulze sagt bei Anführung der Untersuchungen Einhof's: „Wird die wässrige Lösung von Roggenmehl bis nahe zum Kochen erhitzt, so coaguliert das darin gelöst enthaltene Eiweiss und setzt sich in käsigen Flocken ab, welche nach dem Trocknen ein schwärzliches Ansehen darbieten.“

zeigt ein ähnliches Verhalten, färbt sich aber bei derselben Behandlung weniger dunkel. In den nachstehend angegebenen Reactionen stimmen beide meist ganz überein.

Es wird nach dem Trocknen, weder von kaltem noch warmem Wasser, darin nur zu voluminösen Flocken aufquellend, gelöst, ebensowenig von Weingeist jeder Concentration. Dagegen löst es sich schon in der Kälte, obwohl langsam, völlig klar in kali-, natron- oder ammoniakhaltigem Wasser (mit 0,1—0,2 p.C. KH) zu einer bräunlich gelben Flüssigkeit*), aus welcher es durch Säuren, bis zu sehr schwach saurer Reaction hinzugefügt, unverändert wieder in grauweißen schleimigen Flocken gefällt wird.

Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. löst unvollständig in der Kochhitze unter Bildung gelblichweißer Flocken; die gelbe Lösung färbt sich mit Kali übersättigt braungelb.

In concentrirter Chlorwasserstoffsäure quillt die Substanz zunächst zu schleimigen schwarzbraunen Flocken auf, löst sich dann aber allmählich zu einer braunen Flüssigkeit mit Stich ins Violette; Wasser fällt daraus schmutzig blaugraue Flocken.

In sehr verdünnter Essigsäure erfolgt zuerst Aufquellung zu bräunlichen voluminösen Flocken, die sich dann schon in der Kälte zum Theil, in der Kochhitze aber ziemlich vollständig zu einer trüben bräunlichgelben Flüssigkeit lösen, aus welcher durch Uebersättigung mit K oder NH_3 unveränderte Substanz gefällt wird; Ferro- und Ferridecyankalium fallen in dieser Lösung ebenfalls. Theilweise Lösung in verdünnter Essigsäure erfolgt auch dann noch, wenn man die Substanz vorher kurze Zeit mit Wasser gekocht hat; es ist dann nur ein grösserer Theil unlöslich und die Fällungen durch Kali oder Ammon sind käsig-flockig, so dass angenommen werden kann, es werde durch Kochen der Cohäsionszustand geändert. Bei längerem Kochen mit Wasser geht diese Löslichkeit in Säuren und auch Alkalien fast vollständig verloren. Essigsäurehaltiger Weingeist löst geringe Mengen Substanz auf.

*) Eine solche Lösung zeigte sich, in zugestöpseltem Glase bei Zimmertemperatur aufbewahrt, nach 3 Wochen noch völlig unverändert.

Im Allgemeinen scheint es, dass sich die frisch gefällte Substanz leichter und in grösserer Menge löst als die getrocknete, da z. B. bei Fällung mit Essigsäure ein nicht grosser Ueberschuss der letzteren hinreicht, die Fällung sofort wieder aufzulösen.

Die Lösung in alkalihaltigem Wasser kann zur Gewinnung von mancherlei Verbindungen mit Metalloxyden oder deren Salzen benutzt werden; die Fällungen sind voluminös und schleimigflockig. Ferro- und Ferridcyankalium *fallen nicht*; Salmiaklösung und ein Gemisch von Magnesiasulfat mit Salmiak geben nicht in der Kälte, dagegen beim Kochen weisse käsigc Niederschläge, ebenso Lösungen von Kalksalzen.

Schwefelsäurehydrat mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt, bewirkt nach kurzem Kochen, ebenso wie bei Gluten-Casein des Weizens, Lösung zu einer tiefbraungelben klaren Flüssigkeit; da sich ~~nach~~ unter denselben Bedingungen Pflanzenleim, Mucin und Glutenfibrin mit *schwach violettrother* Farbe auflösen, nach Zusatz aber von etwas Gummi oder Zucker eine ähnliche Braunfärbung zeigen, freilich unter Abscheidung schwarzbrauner Flocken, so war ich geneigt, die als Gluten-Casein beschriebenen Materien für Gemenge eines jener Stoffe mit irgend einem Kohlenhydrat zu halten. Man wird indess bei dem sonstigen Verhalten derselben genöthigt, sie als eigenthümlichen reinen Körper zu betrachten, der die Eigenschaft besitzt, sich abweichend von andern Proteinstoffen, mit dieser Farbe in Schwefelsäure zu lösen. Weiteren Untersuchungen muss vorbehalten bleiben, zu ermitteln, ob das Pflanzen-Casein der Leguminosen sich ebenso verhält.

Die Nachweisung nun eines mit dem Bestandtheil der Leguminosen übereinstimmenden, diesem mindestens sehr ähnlichen Körper in Weizen und Roggen hat insofern wohl einiges Interesse, als hiermit die Annahme fällt, es sei das Pflanzen-Casein oder Legumin den Saamen der Leguminosen eigenthümlich und nur in diesen enthalten; dasselbe scheint vielmehr ebenso allgemein verbreitet zu sein, als Albumin, wenigstens in den Saamen der Getreidearten.

Ich erhielt aus dem Roggenschrot wenig über 1 p.C. an

trocknem Gluten-Casein; der Gehalt ist ohne Zweifel aber weit grösser; in den Fällungsflüssigkeiten bleibt ein grosser Theil gelöst und das Rohmaterial kann nach dem eingeschlagenen Verfahren nicht wohl vollständig erschöpft werden. Dass ein geringer Theil der Substanz sich zu Folge der Mitwirkung verschiedener Stoffe schon in Wasser löst und demnach bei Behandlung von Mehl oder Schrot mit kaltem Wasser in diesem enthalten sein muss, beim Ansäuern und Erwärmen desselben mit dem Eiweiss zusammen gerinnt, darf noch erwähnt werden.

b) Mucedin.

Zur Darstellung der in Weingeist löslichen Proteinstoffe habe ich viele Versuche ausgeführt. Die Ausbeute ist in allen Fällen gering, so dass man veranlasst wird, anzunehmen, der Gehalt an solchen Substanzen sei überhaupt im Verhältniss zum Weizen gering.

Die am meisten befriedigenden Resultate erhielt ich bei folgendem Verfahren:

Feines Roggenschrot wurde in einer Zinnblase fünfmal nach einander, immer mit dem etwa gleichen Gewicht Weingeist von 82 p.C. Tr. (0,857 spec. Gew.) ausgekocht und jedesmal kochend heiss durch einen Spitzbeutel filtrirt. Es ergab sich so eine von gelöstem Fett braunroth gefärbte Lösung, die nach 24 Stunden einen schleimigflockigen Niederschlag, die durchs Filter gegangenen kleinen Mengen Stärke und Schrottheilchen enthaltend, abgesetzt hatte. Zur Reinigung wird dieser Niederschlag zuerst mit absolutem Alkohol, dann mit Aether, bis alles Fett entfernt ist, behandelt und, nachdem der Aetherrest durch Alkohol gewaschen ist, in 80proctg. Weingeist kochend gelöst, die Lösung nun durch Papier klar filtrirt, mit der Vorsicht, dass man möglichst wenig von den trübenden und unlöslichen Materien mit aufs Filter bringt; den decantirten Rückstand kocht man noch einigemal mit Spiritus aus, so lange noch merkliche Mengen Substanz gelöst werden und die Lösung filtrirbar ist. Die vereinigten bräunlichgelben Lösungen scheiden durch Erkalten den grössten Theil des Gelösten als schleimigflockige

Substanz von hellgrauer Farbe wieder ab, die mit dem aus der Mutterlauge durch Abdestilliren des Alkohols und Erkalten gewonnenen Theil vereinigt, mittelst Alkohol vollständig entwässert und in der Leere über SO_2 getrocknet wird. Nach diesem löst man in verdünnter Essigsäure, fällt mit Kali einen Theil der Substanz, wobei alles Gummi mit niederschlägt, und neutralisirt dann die verbliebene klare Flüssigkeit, wobei sich eine gelbliche, zähschleimige, seidenglänzende, etwas fadenziehende Masse ausscheidet. Diese kann in mehrere, nach Zusammensetzung und Eigenschaften verschiedene Körper nicht weiter zerlegt werden, sondern erweist sich als vollkommen homogen. Sie wird mit Alkohol gewaschen, entwässert, in der Leere getrocknet und ist dann ziemlich fest, spröde und von gelblich grauer Farbe.

Die von jener ersten Fällung decantirte alkoholische Lösung concentrirte ich durch Destillation bis auf $\frac{1}{3}$ ihres anfänglichen Volumens; Erkaltung bewirkte abermals Ausscheidung einer nicht grossen Menge, doch mit sehr viel bräunlichem Fett gemengten, Substanz, die wie oben angegeben behandelt und von Fett völlig befreit, gelblichgrau aussah und sich mit Hinterlassung von weisslichen Flocken in siedendem Spiritus von 85 p.C. Tr. bräunlichgelb löste. Durch fractionirte Fällung der essigsauren Lösung, bereitet aus in der Leere getrockneter Substanz mittelst Kali, kann ein ziemlich reiner, mit dem früheren übereinstimmender Körper gewonnen werden.

Aus der vom 2. Niederschlage abfiltrirten Mutterlauge lässt sich, verdampft oder destillirt man allen Weingeist fort, noch eine geringe Quantität des Proteinstoffes gewinnen, die aber mit grösseren Mengen einer tief rothbraun gefärbten Materie, vermuthlich des Farbstoffs in der Schale des Korns, und mit Gummidextrin verunreinigt ist. Hat man das erhaltene Product entfernt und getrocknet, dann in Essigsäure gelöst, so fällt bei fractionirter Fällung die färbende Materie nebst Gummi und Dextrin mit dem ersten Niederschlage beinahe vollständig aus, während der spätere Niederschlag ziemlich rein ist.

Zur Darstellung unreiner Körper aus diesen zuletzt ge-

fällten Niederschlägen fand ich am besten, sie zusammen wiederum in Essigsäure zu lösen und durch fractionirte Fällung nochmals zu scheiden; Behandlung mit Weingeist von verschiedener Stärke führt nicht zum Ziel.

Die tiefbraunroth gefärbte Materie in den erhaltenen Niederschlägen suchte ich zwar zu isoliren, aber, wie ich glaube, ohne besonderen Erfolg; sie löst sich in 60 pctg. Weingeist vollständig auf mit tiefbraunrother Farbe, in Essigsäure nicht völlig klar mit schmutzig dunkelgrüner Farbe in auffallendem, und röthlichbrauner in durchfallendem Licht. Sie enthält Stickstoff; ich fand in zwei Analysen 8,3 und 9,7 p.C. N, wonach ich annehmen musste, dass die angewandte Substanz ein Gemeze sei.

Zur Beurtheilung der Reinheit des dargestellten Productes, sofern es eine Beimischung von Gummi, Dextrin oder eines anderen Kohlenhydrats betrifft, sind folgende Reactionen recht brauchbar und leisteten gute Dienste:

1) Das Verhalten derselben gegen reine Schwefelsäure, die mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist, nach kurzem Kochen; sofern sie frei sind von Gummi und ähnlichen Körpern, lösen sie sich bald mit blassrother oder schwach rosarother Farbe völlig klar auf, mit diesen gemengt mehr oder weniger dunkelbraun und unter Bildung schwarzer Flocken, die sich nach Verdünnung mit Wasser langsam zu Boden setzen. Pflanzenleim, Mucin und Glutenfibrin aus Weizen in reinem Zustande lösen sich mit geringer violetter Färbung auf.

2) Das Verhalten der essigsauren Lösungen gegen wenig schwefelsaures Kupferoxyd und Kali; wenn die Substanz frei ist von Dextrin und Zucker, färbt sich die Lösung nach geringem Erwärmen schön violetter, bei Anwesenheit dieser aber um so tiefer blau, ohne dass beim Kochen Reduction eintritt, je mehr davon vorhanden ist.

Zur endgültigen Entscheidung über die Reinheit ist die Elementaranalyse indess unentbehrlich; ich habe sie oft anwenden und namentlich Stickstoffbestimmungen in grosser Zahl ausführen müssen, die, das sei hier gleich bemerkt, immer unter Anwendung titrirter Schwefelsäure ausgeführt sind.

Es ist mir nun *nicht gelungen, mehrere, in Zusammensetzung und Eigenschaften wesentlich verschiedene* Stoffe zu gewinnen; vielmehr zeigen die aus dem 1. und die aus dem 2. und 3. Niederschlage der ursprünglichen Lösung dargestellten reinen Substanzen sich so ähnlich und kommen in ihrer Zusammensetzung so nahe überein, dass ich sie, trotz einiger Verschiedenheiten, für identisch erklären muss. Bei sorgfältiger Erwägung ihrer einzelnen Reactionen ergibt sich ferner, dass sie keinem der Stoffe im Weizenkleber vollkommen gleichen, am meisten aber dem Mucedin; ich trage daher kein Bedenken, die *in Alkohol lösliche Substanz des Roggens als Mucedin* zu bezeichnen.

Die Elementaranalysen von den reinen Präparaten ergaben folgende Resultate:

Die Substanz zu den Bestimmungen 1, 2 und 7 ist aus dem 1. Niederschlage dargestellt, die Substanz zu 3 und 5 aus dem 2. und 3. Niederschlage und zu 6 ist von einer anderen, mit Weingeist aus Roggen bereiteten Lösung gewonnen. Getrocknet bei 125—130° C.

- 1) 0,2795 Grm. Substanz gaben 0,547 CO₂ = 0,1492 C, 0,169 HO = 0,0188 H, 0,0015 Grm. Asche.
- 2) 0,3025 Grm. Substanz gaben 0,5915 CO₂ = 0,1613 C, 0,182 HO = 0,0202 H, 0,001 Grm. Asche.
- 3) 0,286 Grm. Substanz gaben 0,563 CO₂ = 0,1535 C, 0,179 HO = 0,0199 H.
- 4) 0,422 Grm. Substanz gaben 0,0708 N.
- 5) 0,282 Grm. Substanz gaben 0,0477 N.
- 6) 0,3355 Grm. Substanz gaben 0,0565 N.
- 7) 0,660 Grm. Substanz gaben 0,024 BaS = 0,0033 S.

Nach Abrechnung der Asche erhält man folgende Prozentzahlen:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	Mittel
C	53,67	53,50	53,67	—	—	—	— p.C.	53,61 p.C.
H	6,73	6,70	6,95	—	—	—	— "	6,79 "
N	—	—	—	16,78	16,91	16,84	— "	16,84 "
O	—	—	—	—	—	—	— "	22,26 "
S	—	—	—	—	—	—	0,50 "	0,50 "

Die Zusammensetzung für Mucedin des Weizens und Roggens ist demnach wie folgt:

	Weizen	Roggen
C	54,11	53,61
H	6,90	6,79
N	16,63	16,84
O	21,48	22,26
S	0,88	0,50

Einige noch anzuführende Bestimmungen mögen nur dazu dienen, die Erfolge der angewendeten Verfahren zur Reindarstellung der Substanz näher zu beleuchten.

Die 1. Fällung aus der alkoholischen Lösung enthielt nach dem Entfetten und Umkrystallisiren aus Weingeist 15,5 p.C. N; die 2. Fällung, d. h. die nach Abdestilliren des Weingeistes erhaltene 13,73 p.C. N; die 3. Fällung, bei weiterem Concentriren, 16,03 p.C. N. Der 2. Niederschlag nun gab bei partieller Fällung seiner essigsaurer Lösung als erstes Product ein Gemenge mit 14,2 p.C. N, als zweites Mucedin mit 16,78 p.C. N.

Da ich in den späteren Ausscheidungen der ursprünglichen Lösung Pflanzenleim vermuthete, so habe ich vielfach die Zerlegung der gereinigten Producte versucht in der Weise, wie sie mir zur Gewinnung von Pflanzenleim aus Kleber gedient hatten. Ich erhielt so aus Substanzen mit 16,6—16,7 p.C. N Fällungen von gleichem N-Gehalt, bei Anwendung einer weniger reinen Substanz eine solche mit 52,97 C, 6,88 H, 16,65 N, in einem anderen Falle bei fractionirter Fällung aus essigsaurer Lösung mit K wieder eine Materie mit 53,2 C, 7,1 H, 16,44 N. Nach diesen und vielen anderen ähnlichen Resultaten musste die Meinung, dass auch etwas Pflanzenleim vorhanden sein könnte, ganz aufgegeben werden.

Von den Eigenschaften des Roggen-Mucedins, die im Wesentlichen mit denen der gleichen Substanz des Weizens übereinstimmen, verdienen folgende noch besonders erwähnt zu werden.

Es ist in *heissem Wasser ziemlich löslich*; das Ungelöste vertheilt sich darin, ohne Klumpen zu bilden, so gleichmässig, dass die Lösung milchig trübe erscheint, setzt sich aber beim Erkalten bald wieder ab, ohne wesentliche Aenderung seiner Löslichkeitsverhältnisse, wenn man nur kurze Zeit gekocht hat. Verdünnte Essigsäure z. B. löst dann noch fast völlig

klar, Alkalien fällen aber die Substanz von anderer, als der ursprünglichen Consistenz; die Fällung ist zäher und zusammenballend. Anhaltendes Kochen bewirkt theilweise, zuletzt völlige Umwandlung in unlösliche Modification, vermuthlich unter Zersetzung. Die heiss filtrirte wässerige Lösung trübt sich beim Erkalten unter allmählicher Abscheidung zäher Flöckchen, während ein Rest gelöst bleibt. In der Lösung konnte weder saure noch alkalische Reaction nachgewiesen werden. Weingeist von 30 p.C. Tr. löst in der Kälte nur wenig auf, die Löslichkeit wächst aber beträchtlich bis zur Stärke des Weingeistes von etwa 60—65 p.C., so dass eine heiss bereitete Lösung in diesem nur dann nach dem Erkalten eine Fällung giebt, wenn sie sehr concentrirt ist und stark abgekühlt wird, und nimmt mit steigender Concentration wieder ab; es wird daher durch Zusatz von Alkohol zu der oben erwähnten Lösung ein grosser Theil der Substanz ausgefällt. Die auf irgend eine Weise aus weingeistiger Lösung ausgeschiedene Substanz ist in Consistenz, Durchsichtigkeit und Farbe, je nach der Stärke des Weingeistes, in dem gelöst war, etwas verschieden, bildet meist eine röthlichgelbe, durchscheinende und lose zusammenhängende, gallertähnliche Masse, die bisweilen deutlich flockig erscheint, bisweilen auch, namentlich bei Fällung aus gesättigter Lösung durch Alkohol, sich allmählich als völlig homogene durchscheinende Schicht absetzt. Mit Alkohol übergossen und der entwässernden Wirkung desselben einige Zeit ausgesetzt, erstarrt diese gallertähnliche Substanz zu einer gelblichgrauen undurchsichtigen, nach dem Trocknen in der Leere ziemlich harten und schweren Masse.

Weingeistige Lösung über SO_2 langsam bei gewöhnlicher Temperatur eingetrocknet, liefert einen bräunlich rothgelben, durchsichtigen Rückstand, der dem in gleicher Art getrockneten Pflanzenleim, mehr noch dem Mucedin des Weizens, ähnlich ist. Die Löslichkeitsverhältnisse für verdünnte organische Säuren und für Alkalien sind wie die des Mucedins aus Weizen. Sehr stark verdünnte Lösung in alkalischem Wasser giebt, mit Säuren neutralisirt, keinen Niederschlag.

Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht löst in der Hitze, unter schwacher Entwicklung von rothen Dämpfen, zu einer

klaren, nach dem Erkalten mit Ausscheidung weisslicher Flocken sich trübenden gelben Flüssigkeit.

Schwefelsäure, verdünnt mit 1 Vol. Wasser, giebt beim Kochen eine *völlig klare, röthliche* Lösung, die, erkaltet, auch durch Verdünnung mit Wasser nicht getrübt wird.

Eine sehr schwach saure, essigsäure Lösung wird durch salpetersaures Quecksilberoxydul in *weissen Flocken* gefällt.

Ich kann nicht unerwähnt lassen, dass die aus der weingeistigen Abkochung des Roggens zuerst gefällte Substanz sich in ihrer Consistenz von den später erhaltenen Producten unterscheidet, da sie im frischen, wie im getrockneten Zustande zäher und fester ist und damit dem Glutenfibrin sich nähert; da nun die weingeistige Lösung während der Verdampfung bei einer gewissen Concentration auch Häutchen bildet, so ist die Aehnlichkeit mit Glutenfibrin in der That sehr gross. Einige andere Eigenschaften jedoch unterscheiden die Substanz unzweifelhaft von diesem und die Abweichung in der Zusammensetzung ist grösser, als im Vergleich zu Mucedin. Die Aenderung der Consistenz muss demnach als Wirkung des anhaltenden Kochens mit starkem Weingeist angesehen werden.

Vergleicht man die Resultate der vorstehenden Untersuchung mit denen, die von Bibra und Heldt erhalten haben, so kann es einem Zweifel nicht unterliegen, dass die Materien, die Beide als Pflanzenleim des Roggens beschrieben, zum Theil sehr unrein und Gemenge von Mucedin mit Gummi, Fett und Farbstoff u. s. waren. Nach Heldt*) z. B. ist die Zusammensetzung des in Weingeist Löslichen:

C =	56,38	56,15
H =	7,87	8,06
N =	15,83	15,83
O + S =	19,92	19,96

der Gehalt an C und H hiernach so hoch, dass er nur durch einen namhaften Gehalt an Fett erklärt werden kann. Hiermit stimmen die weiteren Angaben über das Verhalten des analysirten Körpers vollkommen überein. von Bibra theilt

*) Nach Löwig, Chemie d. org. Verb. 1, 527.

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.