

# ANNALEN

DER

## CHEMIE UND PHARMACIE.

XCI. Bandes zweites Heft.

---

### Beitrag zur Kenntniss des Leucins; von Dr. A. Gößmann.

---

Braconnot\*) hat zuerst das Leucin als Zersetzungsproduct bei der Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auf Leim, Fleisch und Wolle beobachtet. Seitdem ist es als ziemlich constant auftretendes Product beim Behandeln der Proteinstoffe des Thier- und Pflanzenreichs, sowohl mit concentrirter Schwefelsäure, als auch mit den kaustischen fixen Alkalien, sowie beim Faulen derselben, nachgewiesen worden. Ich kann hinzufügen, daß ich es vor Kurzem in der bei der Destillation des Harns zurückbleibenden Kohle gefunden habe; eine Entstehungsweise, mit deren näherem Studium ich gegenwärtig beschäftigt bin.

Gerhardt und Laurent\*\*) stellten mit Cahours\*\*\*) fast gleichzeitig  $C^{12}H^{13}NO_4$  als Formel des Leucins auf, reiheten es ein unter die Homologe des Glycins, Sarkosins u. s. w., und untersuchten das Verhalten gegen einige Säuren. Strecker bestätigte diese Formel, und stellte durch Einwirkung von

\*) Gilbert's Annal. Bd. LXX, S. 395.

\*\*) Compt. rend. XXVII, 256.

\*\*\*) Compt. rend. XXVII, 265.

$\text{NO}^3$  eine stickstofffreie Säure, die Leucinsäure  $= \text{C}^{12}\text{H}^{12}\text{O}^6 = \text{H} + \text{C}^{12}\text{H}^{11}\text{O}^5$  daraus dar. — Die Versuche, die ich vor Kurzem über seine Erzeugbarkeit aus Thialdin\*) angestellt habe, führten mich darauf, dasselbe überhaupt einer weiteren Untersuchung zu unterwerfen, von der ich die Resultate hier mittheilen will.

Das Leucin zu diesen Versuchen stellte ich aus verschiedenem Materiale dar; einen Theil aus Käse, den andern Theil aus dem Nackenbunde eines Pferdes. Abgesehen davon, dafs ich bei dem Letzteren die von Zollikofer\*\*) empfohlene Reinigung vorausgehen liefs, habe ich beide Substanzen einer gleichen Behandlung unterworfen. Die fein zertheilten Massen wurden jede für sich in dem gleichen Gewichte concentrirter Schwefelsäure kalt gelöst, die Lösung mit gleichen Gewichtstheilen Wasser gemischt, und unter allmählichem Zufügen des verdampfenden Wassers 10 bis 12 Stunden gekocht. Nach dem Erkalten wurde die auf der Oberfläche abgeschiedene Fettschicht entfernt, die Flüssigkeit hinreichend verdünnt, mit überschüssiger Kalkmilch die Schwefelsäure neutralisirt, durch Einleiten von Kohlensäure in das auf 70 bis 80° C. erhitzte Filtrat der überschüssige Kalk gefällt, und auf dem hinlänglich bekannten, von Bopp\*\*\*) schon angegebenen Wege reines Leucin gewonnen. — Das mit Thierkohle behandelte und aus Alkohol umkrystallisirte Leucin verhielt sich folgendermassen.

Es bildete ein weifses, krystallinisches, in Wasser sehr leicht, in Alkohol ziemlich schwer lösliches Pulver; bei vorsichtigem Erhitzen verflüchtigte es sich unter Bildung dicker weifser Nebel vollständig, ohne zu schmelzen. Führt man

---

\*) Diese Annalen, XC, 184.

\*\*) Diese Annalen, LXXXII, 162.

\*\*\*) Diese Annalen, LXIX, 16.

diese Operation in einem an beiden Enden offenen Glasrohre aus, so verflüchtigt es sich sehr rasch und fliegt, durch den Luftstrom fortgerissen, in starken, wolligen, dem Zinkoxyd ähnlichen Flocken in der Luft herum; erhitzt man es plötzlich stark, so schmilzt es und hinterläßt dann einen kohligen Rückstand. Metallsalze fällten es aus wässriger Lösung für sich nicht; es wollte mir auch nicht gelingen, einen Niederschlag mit salpetersaurem Quecksilberoxyd zu erhalten; ich wendete zu diesem Versuche mehrmals umkrystallisirtes und auch vorsichtig sublimirtes Leucin an; als Quecksilberlösung bediente ich mich einer zur Harnstoffbestimmung titrirten salpetersauren Quecksilberoxydlösung; ebenso verhielt es sich gegen salpetersaures Quecksilberoxydul und Quecksilberchlorid. Schon Zollikofer\*) erhielt dasselbe Resultat, während alle andern Angaben bis auf die neuste Zeit mit der Braconnot'schen Beobachtung übereinstimmen, daß salpetersaures Quecksilberoxyd einen weißen voluminösen Niederschlag erzeuge. Ebenso bildete es, wie schon Gerhardt u. Laurent und Cahours zeigten, mit den Säuren sehr leicht lösliche und gut krystallisirbare Verbindungen, desgleichen mit den Metall- und Erdsalzen. Die Verbindung mit Schwefelsäure erhält man recht schön, wenn man die zur Syrupconsistenz eingedampfte Lösung des Leucins in verdünnter Schwefelsäure mit absolutem Alkohol mischt. Concentrirte Salpetersäure löste es leicht, und liefert, vorsichtig auf einem Uhrglas eingedampft, besonders bei kleinen Portionen, schöne concentrisch gruppirte Nadeln. Ich rauchte mehrmals concentrirte, von salpetriger Säure freie Salpetersäure darüber ab, konnte aber keine Zersetzung wahrnehmen; wenigstens wollte Platinchlorid keine Reaction auf Ammoniaksalze geben. Für sich im luftfreien Raume scheint sich die wässrige

---

\*) Diese Annalen LXXXII, 162.

Leucinlösung unzersetzt zu erhalten, dagegen entwickelt sie bei Gegenwart von leicht oxydirbaren organischen Stoffen nach einiger Zeit einen unangenehmen, an flüchtige Fettsäuren erinnernden Geruch. Besonders auffallend war diese Erscheinung bei dem Leucin, welches ich mittelst Bleioxydhydrat aus dem Thialdin darstellte; hier verzögerte unter der angeführten Erscheinung das beigemengte essigsäure Kali so lange die Krystallisation des Leucins, dafs ich fast nur Zersetzungsproducte erhielt. Wurde diese syrupartige Masse etwas stark erhitzt, so trat der stechende Geruch nach Ameisensäure auf. Das Zerfallen des Leucins bei Gegenwart einiger Muskelfasern unter Auftreten von Valeriansäure und Ammoniak hat schon Bopp\*) beobachtet.

*Leucin und Kupferoxyd.* Fügt man zu einer wässerigen Lösung des Leucins schwefelsaures Kupferoxyd, so färbt sich die Lösung tiefer blau; setzt man nun die der Schwefelsäure entsprechende Menge Kali hinzu, so bleibt die Flüssigkeit bei überschüssigem Leucin selbst beim Kochen klar. Frisch gefälltes Kupferoxydhydrat löst sich sehr leicht und in grosser Menge in einer Leucinlösung mit tief lasurblauer Farbe. Kocht man eine Leucinlösung mit überschüssigem Kupferoxydhydrat, so bilden sich, wie es scheint, zwei Reihen von Verbindungen, eine lösliche und eine unlösliche. — Die auf diesem Wege erhaltene unlösliche Verbindung zeigte sich beim Auswaschen mit Wasser von sehr geringer Beständigkeit, indem hierbei stets ein blaugefärbtes Filtrat erhalten wurde, und demnach eine an Oxyd reichere Verbindung zurückblieb. Da die Analyse dieser Verbindung nur unsichere Resultate liefern würde, so habe ich dieselbe unterlassen. Die mit Kupferoxydhydrat durch Kochen gesättigte Leucinlösung wurde vorsichtig im Wasserbade concentrirt. Beim

---

\*) Diese Annalen LXIX, 16.

Erkalten schied sich eine körnig-krystallinische, tiefblaue, dem Kupferoxyd-Ammoniak ähnliche Verbindung aus. Wurde rasch concentrirt, so lagerte sich die Verbindung in Lamellen auf der Oberfläche und am Boden ab. Abgesehen von der Form zeigten sich beide Massen homogen, wurden deshalb gemischt und analysirt.

0,330 Substanz bei 100° C. getrocknet, lieferten 0,4996 Kohlensäure und 0,1988 H; und 0,521 Substanz lieferten 0,120 Cu.

Hiernach besteht die Verbindung aus gleichen Atomen Leucin und Kupferoxyd.

		berechnet	gefunden
C <sub>12</sub>	72	42,17	41,33
H <sub>13</sub>	13,0	7,61	6,69
N <sub>1</sub>	14,0	8,20	—
O <sub>4</sub>	32,0	18,74	—
CuO	39,7	23,25	22,8
	<hr/>	170,7.	

*Leucin und Quecksilberoxyd.* Eine Leucinlösung wird nicht durch Quecksilberchlorid oder salpetersaures Quecksilberoxyd gefällt. Kali sowohl als Ammoniak erzeugen dann mit der gemischten Lösung einen weissen Niederschlag, der bei vorsichtigem Zusatz beider Alkalien, sobald Leucin im Ueberschuß vorhanden ist, wieder in Lösung geht; Kali löst bei hinreichender Menge Leucin, selbst im Ueberschuß zugesetzt, diesen Niederschlag wieder auf. Ich mischte, um die Verbindung zur Analyse darzustellen, Leucinlösung mit salpetersaurer Quecksilberoxydlösung, so daß erstere vorherrschte, und tropfte vorsichtig Kalilauge hinzu, solange ein Niederschlag entstand. Dieser war weifs, voluminös und setzte sich ziemlich rasch ab; sobald ich ihn aber durch Decantiren auswaschen wollte, quoll er auf, nahm eine gelatinöse, kleisterartige Beschaffenheit an und filtrirte so langsam ab, daß auf

dem Filter schon der auftretende eigenthümliche Geruch auf eine Zersetzung und Veränderung hinwies. — Getrocknet hatte der Niederschlag eine mehr hornartige Beschaffenheit angenommen. Seine Analyse wurde aus dem angeführten Grunde unterlassen.

Frisch gefälltes Quecksilberoxyd löst sich sehr leicht in größerer Menge in einer Leucinlösung. Da ich hoffte, auf diese Weise eine möglichst constante Verbindung zu erhalten, so löste ich so viel Quecksilberoxyd in einer kochenden Leucinlösung, daß nach dem Erkalten eben eine Trübung eintrat. Die filtrirte klare Lösung wurde vorsichtig im Wasserbade eingedampft; sie verhielt sich ganz analog der auf gleiche Weise erhaltenen Kupferoxydlösung. Aus der farblosen Lösung schieden sich nämlich zunächst weisse, körnige Massen, dann Lamellen ab. Sämmtliche Producte wurden vereint und lieferten beim Analysiren folgende Resultate :

0,5165 Substanz in einigen Tropfen Salzsäure gelöst lieferten 0,263 HgS.

0,263 HgS entsprechen 0,2448 HgO oder 47,3 pC.

Eine Verbindung von einem Atom Leucin und einem Atom HgO müßte 45,2 pC. HgO enthalten.

*Leucin und Bleioxyd.* Das Bleioxyd bildet ebenfalls, wie es scheint, zwei Reihen von Verbindungen. Die unlöslichen Verbindungen erhält man, entweder wenn man Leucinlösung mit überschüssigem Bleioxydhydrat kocht, oder dadurch, daß man zu einem kochenden Gemisch von essigsaurer Bleioxydlösung und Leucin Ammoniak im Ueberschuß fügt. Die Verbindung ist weiß, flockig und jedenfalls in ihrer Zusammensetzung noch variabler, da beim Bleioxyd noch die Neigung, eine Reihe basischer Verbindungen zu bilden, in Betracht kommt. Die lösliche Verbindung nach Analogie der beiden angeführten Metalloxyde darzustellen unterliefs ich, weil die Einwirkung der Kohlensäure der Luft zu schwer

zu vermeiden war. Ich schlug deshalb den von Strecker\*) angegebenen Weg ein, und erhielt in kleinen perlmutterglänzenden Blättchen die Verbindung, welche derselbe bei der Bestimmung des Atomgewichts des Leucins zu Grunde gelegt hat. Sie besteht aus einem Atomgewicht Leucin und einem Atomgewicht  $\text{PbO}$ . Wahrscheinlich in Folge einer gerade geeigneten Concentration erhielt ich bei einem Versuche, nicht gleich beim Kochen, sondern nach einigem Stehen in einem verschlossenen Glase, ziemlich ansehnliche, ganz wie Lithionglimmer aussehende, drusige, zusammengelagerte, blätterige Krystalldrusen. Sie hatten einen eigenthümlichen grünen Schein, wurden beim Erhitzen gelb, dann rothbraun, ohne ihre Form wesentlich zu ändern, und entwickelten hierbei sehr wenige Leucindämpfe. Sie widerstanden vor dem Glühen längere Zeit der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure. Nach dem Glühen, unter Zusatz von Salpetersäure und Schwefelsäure, hinterließen 0,449 der Verbindung 0,535 schwefelsaures Bleioxyd. Es entspricht diese Verbindung demnach einer Verbindung von 1 Atom Leucin mit 9 Atom  $\text{PbO}$ .

Ich habe außerdem noch das Verhalten des Leucins gegen einige andere Metalloxyde geprüft; es stimmt mit dem bereits Angeführten überein. Die Feststellung der quantitativen Verhältnisse habe ich unterlassen, da wohl unter diesen Umständen anzunehmen war, daß sie dem bereits Bekannten folgen würden.

*Zersetzungsproducte des Leucins.* Cahours und Strecker haben bekanntlich aus dem Leucin durch Einwirkung von  $\text{NO}^3$  die Leucinsäure dargestellt. Ich versuchte diese Zersetzung auch durch Chlor, bei Gegenwart von Alkalien zu bewirken, auf die Weise, wie ich gezeigt habe\*\*), daß man die Hippursäure in Benzoglycinsäure verwandeln kann.

\*) Diese Annalen, LXXII, 91.

\*\*) Diese Annalen, XC, 181.

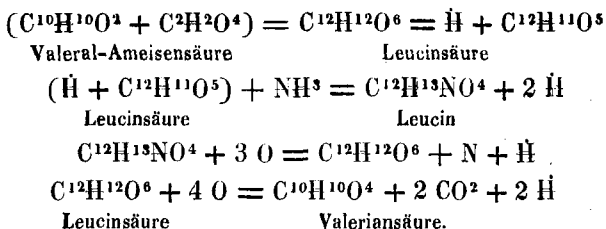
Zu diesem Zwecke wurde Leucin in überschüssiger Natronlauge aufgelöst und durch die ziemlich verdünnte Lösung vorsichtig ungefähr die zur Verwandlung nothwendige Menge Chlor geleitet. Sobald sich Zersetzungsproducte zeigten, die durch directe Einwirkung des Chlors zu entstehen schienen, unterbrach ich die Operation, liefs das Gemisch unter öfterem Umschütteln kurze Zeit stehen, bis sich keine Gasentwicklung, wahrscheinlich von Stickgas herrührend, mehr zeigte, neutralisirte mit Salzsäure und suchte durch Hinzufügen von Ammoniak die noch etwa vorhandene unterchlorige Säure zu entfernen, concentrirte hierauf und schied durch überschüssige verdünnte Schwefelsäure die Leucinsäure ab. Dieses Gemisch wurde in einem geeigneten Gefäße mit Aether geschüttelt, so lange derselbe beim Verdunsten noch einen Rückstand hinterliefs; die gesammelten Aetherauszüge wurden im Wasserbade concentrirt, der Rückstand in Alkohol aufgenommen und nun mit Barythydrat neutralisirt. Beim Erkalten krystallisirte das Barytsalz in Blättchen aus. Die Ausbeute war jedoch gering; so dafs diese Bereitungsweise, nach meinen bis jetzt gemachten Erfahrungen, keinen Vorzug vor den bereits bekannten zu haben scheint.

Nicht ohne Interesse scheinen mir dagegen die Resultate zu sein, die ich erhielt, als ich Chlor bis nahe zur Sättigung in eine Lösung von Leucin in kohlen-saurem Kali einleitete. Eine so behandelte Lösung des Leucins entwickelte nach kurzem Stehen einen heftigen Geruch nach Cyanchlorid. Zur Entfernung des Chlorcyans füllte ich das Gemisch in einen geräumigen Kolben, und sammelte durch gelindes Erwärmen desselben den gröfsten Theil dieser höchst flüchtigen Verbindung in vorgeschlagenes Wasser. Sobald die Entwicklung von Chlorcyan vorüber war, verbreitete der Rückstand in dem Kolben den Geruch nach Blausäure; dieser ging jedoch bald vorüber, und es destillirte bei stärkerem Erwärmen eine



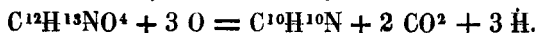
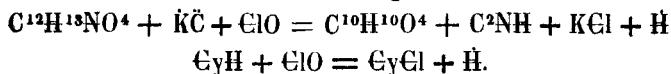
ölartige, in vielem Wasser lösliche, dem Bittermandelöl ähnlich riechende Flüssigkeit über. Sobald das Destillationsproduct fast geruchlos wurde, dampfte ich die immer noch alkalisch reagirende Flüssigkeit im Wasserbade ein. Der Rückstand zeigte während des Concentrirens einen schwachen Geruch nach Valeriansäure, durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure schied ich dieselbe daraus ab. Das Destillationsproduct einer fractionirten Destillation mit Kalilauge unterworfen, lieferte Valeriansäure und Ammoniak; es enthielt demnach in Uebereinstimmung mit dem Geruch das Valeronitril. Es ist das Auftreten des Valeronitrils bereits schon früher bei andern Behandlungsweisen des Leucins von Liebig beobachtet worden. Die einzelnen Zersetzungsproducte schienen mir so scharf characterisirt und so bekannt, daß ich die Bestätigung derselben durch die Analyse für unnöthig hielt.

Verschiedene Ansichten sind über die Constitution des Leucins bereits aufgestellt; nach den von mir erhaltenen Zersetzungsproducten könnte man es als die Amidverbindung der Leucinsäure, und die Leucinsäure als eine mit dem Aldehyd der Valeriansäure, dem Valeral, gepaarte Ameisensäure betrachten. Nach dieser Ansicht würde die eben erwähnte Zersetzung auf folgende Weise zu erklären seyn.



Neben diesen, anfangs einfach in der angegebenen Reihenfolge stattfindenden Oxydationen, findet später, sobald alles einfach-kohlensaure Kali in doppelt-kohlensaures Salz

übergeführt ist, die directe Einwirkung der unterchlorigen Säure auf das Leucin statt; ebenso finden durch die Temperaturerhöhung wohl auch die tiefergreifenden Zersetzungsproducte des Leucins ihre Erklärung.



Waren diese Schlussfolgerungen aus den Zersetzungserscheinungen richtig, so lag es nahe, zu vermuthen, daß, ganz nach Analogie des von Strecker dargestellten Alanins, sich vielleicht auch das Leucin werde darstellen lassen. Als ich zur Prüfung dieser Idee bereits mit der Darstellung des Aldehyds der Valeriansäure beschäftigt war, kam mir die Arbeit von Dr. Parkinson\*) über das Valeral zu Gesicht, worin er am Schlusse bemerkt, daß er mit demselben Versuch beschäftigt sei, was mich veranlafte, ihn meinerseits aufzugeben.



## Ueber die Zusammensetzung der Stearinsäure; von L. Pebal \*\*).

Der günstige Erfolg, welcher sich aus der von Heintz zur Trennung fetter Säuren angewandten Methode der partiellen Fällung ergeben hatte, bestimmte mich, die von Redtenbacher zu einer Zeit, wo die Methoden der Analyse minder ausgebildet waren, angegebene Zusammensetzung der Stearinsäure mit Zuhülfenahme dieser verbesserten Me-

---

\*) Diese Annalen, XC, 114.

\*\*) Aus den Sitzungsberichten der k. Academie der Wissensch. zu Wien vom Verfasser mitgetheilt.