

62. E. Schulze und E. Bosshard: Ueber das Glutamin.

(Eingegangen am 9. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Aus Untersuchungen, welche der Eine von uns in Verbindung mit A. Urich und J. Barbieri ausführte¹⁾, ergab sich die Schlussfolgerung, dass der Saft der Runkelrüben und der Kürbiskeimlinge ein Amid der Glutaminsäure enthalte²⁾. Man durfte vermuthen, dass dieses Amid ein dem Asparagin homologer Körper — dass es also Glutamin = $C_5H_{10}N_2O_3$ sei. Der Beweis für die Richtigkeit dieser Annahme konnte aber nicht beigebracht werden, denn es gelang damals nicht, den fraglichen Körper zu isoliren.

Die dahin zielenden Versuche wurden von uns wieder aufgenommen, nachdem wir im salpetersauren Quecksilberoxyd ein Fällungsmittel für das Asparagin aufgefunden hatten³⁾. Wenn jenes Amid wirklich homolog mit dem Asparagin war, so durfte man erwarten, dass es sich gleichfalls durch das genannte Reagens aus den Pflanzensäften ausfällen und bei Zerlegung des so erhaltenen Niederschlags in Substanz gewinnen liess. Der Erfolg entsprach dieser Erwartung vollständig und das auf diesem Wege isolirte Amid erwies sich in der That als ein nach der Formel $C_5H_{10}N_2O_3$ zusammengesetzter Körper.

Wir verfabren in folgender Weise: Frischer Runkelrübensaft wurde mit Bleiessig versetzt, so lange noch eine Fällung entstand, der Niederschlag durch Filtration beseitigt, zum Filtrat eine möglichst neutrale Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd zugefügt. Den so erhaltenen weissen, flockigen Niederschlag zersetzten wir nach dem Abfiltriren und Auswaschen mittelst Schwefelwasserstoff, neutralisirten die vom Schwefelquecksilber ablaufende Flüssigkeit mit Ammoniak und dunsteten sie im Wasserbade auf ein geringes Volum ein. Nach einiger Zeit schied sich das Glutamin in Krystallen aus. Dasselbe zeigte, nachdem es durch Umkrystallisiren gereinigt worden war, folgende Eigenschaften: Es krystallisirt aus Wasser in feinen, mattweissen Nadeln. Dieselben enthalten kein Krystallwasser. Sie lösen sich leicht in kochendem, weniger leicht in kaltem Wasser (ein Theil bedarf zur Lösung ungefähr 25 Theile Wasser von 16°). In starkem Weingeist sind sie unlöslich, in verdünntem, heissem Weingeist lösen sie sich auf; beim Erkalten erhält man seidenglänzende Nadeln. Die

¹⁾ Diese Berichte X, 85 und 199.

²⁾ Diese Schlussfolgerung stützte sich darauf, dass aus den genannten Pflanzensäften, nachdem dieselben mit Salzsäure gekocht worden waren, Glutaminsäure abgeschieden werden konnte, und dass beim Erhitzen mit Salzsäure in den Säften ein Ammoniumsalz sich bildete.

³⁾ Diese Berichte XV, 2855.

Elementaranalyse, für welche Proben von zwei verschiedenen Darstellungen verwendet wurden, lieferte Zahlen, welche der Formel $C_5H_{10}N_2O_3$ entsprechen.

	Versuch	Theorie	
C	40.72	41.08	41.10 pCt.
H	6.85	6.99	6.85 »
N	19.15	—	19.17 »
O	—	—	32.88 »

Mit salpetersaurem Quecksilberoxyd giebt das Glutamin in wässriger Lösung einen weissen, flockigen, in Salpetersäure löslichen Niederschlag. Sättigt man eine Glutaminlösung in der Wärme mit Kupferoxydhydrat und lässt die lasurblaue Flüssigkeit erkalten, so scheidet sich eine krystallinische Kupferverbindung aus, welche dem Asparaginkupfer sehr ähnlich sieht und wie dieses auf 2 Moleküle des Amids ein Atom Kupfer enthält.

Beim Erhitzen mit Alkalien oder mit Barytwasser wird das Glutamin unter Ammoniakentwicklung zersetzt. Von den beiden im Molekül enthaltenen Stickstoffatomen wird aber nur das eine in Ammoniak übergeführt. Als das Kochen mit Barytwasser bis zum Aufhören der Ammoniakentwicklung fortgesetzt, sodann das Baryum durch Schwefelsäure ausgefällt und das Filtrat vom Baryumsulfat zur Krystallisation verdunstet wurde, erhielten wir eine Säure, welche die Zusammensetzung der Glutaminsäure = $C_5H_9NO_4$ besass.

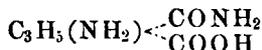
	Versuch	Theorie
C	40.63	40.81 pCt.
H	6.27	6.12 »
N	9.68	9.52 »
O	—	43.55 »

Auch in ihren Eigenschaften stimmte diese Substanz mit Glutaminsäure überein, wie eine Vergleichung derselben mit demjenigen Präparat zeigte, welches der Eine von uns früher in Verbindung mit A. Urich aus dem Rübensaft dargestellt hat, — dessen Identität mit Glutaminsäure durch eingehende Untersuchung festgestellt worden ist¹⁾. Sie krystallisirte in kleinen, in kaltem Wasser schwer löslichen Blättchen. Aus einer Auflösung derselben in heisser Salzsäure schieden sich nach dem Erkalten Krystalle aus, welche der salzsauren Glutaminsäure glichen und wie diese in concentrirter Salzsäure schwer löslich waren. Wurde eine Lösung der Säure mit Kupferoxydhydrat gesättigt und dann eingedunstet, so schied sich schon in der Wärme ein dem glutaminsauren Kupfer gleichendes Kupfersalz als schweres, blaues Krystallpulver aus. In diesem charakteristischen Salz wurden

¹⁾ Diese Berichte X, 85.

25.6 pCt. Kupfer gefunden, entsprechend der Formel $C_3H_7NO_4Cu + 2H_2O^1)$. Durch Bleisalze wurde die Lösung der Säure nicht gefällt, wohl aber durch Bleizucker und Alkohol. Der Schmelzpunkt unserer Säure aber lag bei $202-202.5^0$ (nach den an zwei verschiedenen Präparaten angestellten Versuchen). Für den Schmelzpunkt der Glutaminsäure sind früher niedrigere Temperaturen angegeben worden; die betreffenden Angaben zeigen aber sehr bedeutende Schwankungen²⁾; was wohl darauf hindeutet, dass der Schmelzpunkt der genannten Säure durch geringe Beimengungen stark herabgedrückt wird und dass die für die früher ausgeführten Bestimmungen verwendeten Präparate nicht so rein waren, wie die aus dem Glutamin dargestellte Säure. Uebrigens findet das Schmelzen unter Zersetzung statt.

Das Glutamin zerfällt also beim Erhitzen mit Barytwasser (oder mit Alkalien) unter Wasseraufnahme in Ammoniak und Glutaminsäure. Die gleiche Umwandlung erleidet es auch beim Kochen mit Säuren. Es verhält sich also analog dem Asparagin (welches bekanntlich unter dem Einfluss von Säuren und Alkalien in Ammoniak und Asparaginsäure zerfällt). Man ist daher berechtigt, dem Glutamin eine Constitutionsformel zu geben, welche derjenigen des Asparagins analog ist, also die Formel



Das Glutamin ist ein verhältnissmässig leicht zersetzbarer Körper. Vermischt man eine wässrige Lösung desselben mit etwas Kalilauge und mit Nessler'schem Reagens, so nimmt die anfangs farblose Flüssigkeit bald eine gelbe Färbung an und nach Verlauf von einigen Stunden hat sich der braunrothe Niederschlag ausgeschieden, welcher das Vorhandensein von Ammoniak anzeigt; die Kalilauge zerlegt also das Glutamin schon in der Kalte allmählich. Beim Kochen einer wässrigen Glutaminlösung findet langsame Ammoniakbildung statt. Auch beim Erhitzen seiner wässrigen Lösung mit Magnesia wird das Glutamin partiell zersetzt³⁾.

Drei Runkelrübensorten, welche wir nach einander untersuchten, lieferten uns Glutamin. Die Ausbeute betrug $0.7-0.9$ g pro Liter

1) Die gleiche Zusammensetzung haben wir für das in der beschriebenen Weise dargestellte glutaminsaure Kupfer stets gefunden. Doch existirt nach Ritthausen noch ein Salz mit $2\frac{1}{2}$ Molekülen Wasser.

2) Bei den Glutaminsäurepräparaten verschiedener Herkunft, welche der Eine von uns früher in Verbindung mit A. Urich und J. Barbieri untersucht hat, schwankten die Schmelzpunkte von $188-194^0$. Ritthausen hat den Schmelzpunkt der Säure zu $135-140^0$ angegeben.

3) Das Asparagin verhält sich ähnlich, widersteht aber doch den oben genannten Reagentien jedenfalls länger als das Glutamin.

Saft. Die im Saft vorhandene Quantität ist jedenfalls grösser, denn es ist anzunehmen, dass während der zur Abscheidung des Glutamins dienenden Operationen ein Theil desselben zersetzt wird.

Auch eine Vegetation von Kürbiskeimlingen haben wir auf Glutamin untersucht. Die beim Auslaugen derselben mit kaltem Wasser erhaltene Flüssigkeit wurde ebenso behandelt wie der Rübensaft. Die bei Zerlegung des Quecksilberniederschlags erhaltene Lösung lieferte, nachdem sie bis zum dünnen Syrup eingedunstet war, nur eine sehr geringe krystallinische Ausscheidung. Als wir aber diese Flüssigkeit mit Salzsäure kochten und sodann nach demjenigen Verfahren behandelten, welches wir früher behufs Darstellung von Glutaminsäure auf den Extrakt aus Kürbiskeimlingen angewendet haben¹⁾, erhielten wir Glutaminsäure. Es scheint demnach, dass die bei Zerlegung des Quecksilberniederschlags gewonnene Flüssigkeit Beimengungen enthielt, welche das Glutamin am Auskrystallisiren verhinderten. In einem zweiten Versuch wurde daher die beim Auslaugen der Kürbiskeimlinge mit Wasser gewonnene Flüssigkeit einer fraktionirten Ausfällung mit salpetersaurem Quecksilberoxyd unterworfen. Der zuletzt erhaltene Theil des Niederschlags lieferte nun Krystalle, welche im Aussehen mit dem aus Rüben gewonnenen Glutamin übereinstimmten. Sie entwickelten, nachdem sie durch Waschen mit verdünntem Weingeist und Abpressen von der Mutterlauge befreit worden waren, beim Erhitzen mit Alkalien Ammoniak; ihre wässrige Lösung gab beim Erwärmen mit Kupferoxydhydrat eine lasurblaue Flüssigkeit, welche beim Eindunsten und Erkalten eine schwer lösliche Kupferverbindung lieferte. Dass diese Krystalle Glutamin waren, dürfte — auch ohne dass eine Analyse ausgeführt worden ist — wohl für sehr wahrscheinlich erklärt werden.

Zürich, Agrikultur-chemisches Laboratorium des Politechnikums.

63. N. Menschutkin: Ueber die gegenseitige Verdrängung der Basen in den Lösungen ihrer neutralen Salze.

(Eingegangen am 9. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die vorliegende Arbeit enthält die Beschreibung der Methoden zur quantitativen volumetrischen Bestimmung des Anilins, ihm analoger Basen ohne alkalische Reaktion, einiger zusammengesetzten Ammoniake, eine alkalische Reaktion anzeigend, und endlich die Beschreibung einer volumetrischen Ammoniakbestimmungsmethode. Die

¹⁾ Diese Berichte X, 200.