

Mittheilungen.

408. C. Scheibler: Untersuchungen über die Glutaminsäure.

[Vorgetragen vom Verfasser in der Sitzung vom 23. Juni 1884.]

(Eingegangen am 25. Juli.)

Im Jahre 1866 zeigte ich¹⁾, dass die Melassen der Rübenzuckerfabriken Asparaginsäure $C_4H_7NO_4$ enthalten und bald darauf²⁾ gelang es mir auch die nächst höhere homologe Säure $C_5H_9NO_4$, welche durch Ritthausen den Namen Glutaminsäure erhalten hat, in demselben Material aufzufinden.

In letzterer Zeit hatte ich Gelegenheit etwas grössere Mengen von Glutaminsäure aus nach dem Strontiumverfahren entzuckerter Melasse zu gewinnen, wodurch ich in den Stand gesetzt war die optischen Eigenschaften derselben, deren Kenntniss für Zuckerindustrielle von besonderer Wichtigkeit ist, etwas genauer zu erforschen, als es bisher geschehen war.

Bei der Möglichkeit zahlreicher isomerer Säuren von der Formel $C_5H_9NO_4$ schien es mir zunächst nicht unwichtig festzustellen, ob die Säure aus Melasse mit der Glutaminsäure Ritthausen's, welche derselbe aus andern Materialien erhalten hat, identisch ist oder nicht. Da insbesondere die Säure aus Melasse krystallographisch noch nicht untersucht war, so sandte ich Hrn. Prof. P. Groth in München Krystalle derselben, sowie Krystalle der salzsauren Verbindung der Glutaminsäure $HCl.C_5H_9NO_4$, unter Beifügung von schönen Glutaminsäurekrystallen, welche ich der Güte des Hrn. Ritthausen verdankte, mit der Bitte zu, diese Präparate einer vergleichenden krystallographischen Untersuchung zu unterwerfen.

Hr. Groth sandte mir nun den nachstehenden Bericht über von Hrn. Dr. K. Oebbeke in seinem Laboratorium ausgeführte Messungen. Derselbe lautet wörtlich:

»Die ältesten Bestimmungen über Glutaminsäure wurden von Werther (Journ. f. prakt. Chem. 99, 7.) an Krystallen ausgeführt, welche Ritthausen aus Kleberproteinstoffen und dem Conglutin der Lupinen und Mandeln erhalten hatte. Er beschreibt sie als sehr verzerrte Rhombenoktaëder mit der geraden Endfläche.

Später wurden ebenfalls von Ritthausen dargestellte Krystalle, von vorzugsweise tetraëdrischem Habitus, durch G. vom Rath (Journ. f. prakt. Chem. 107, 232—239) untersucht, der vorzugsweise rhombische Sphenoide, zuweilen in Combination mit der Längsfläche, fand.

¹⁾ Zeitschrift des Vereins für die Rübenzucker-Industrie im Zollverein, Jahrgang 1866, Seite 225.

²⁾ Diese Berichte II, 296.

Die von ihm gewählte Stellung ist eine andere als die von Werther gewählte.

Durch Untersuchung desjenigen von Hrn. Prof. Ritthausen erhaltenen Materials, von welchem vom Rath die Krystalle zu seinen Messungen hatte, ergab sich, dass bei diesen Krystallen, in die Werther'sche Stellung gebracht, die Längsfläche als Basis zu nehmen ist. Die Flächen des rechten Sphenoids sind dann die herrschenden.

Die von Scheibler aus Rübenmelasse dargestellten Krystalle erlaubten eine genauere Untersuchung. In folgender Beschreibung wurden unter Zugrundelegung der Werther'schen Stellung die beiden älteren Bestimmungen mit der entsprechenden Rektifikation aufgenommen.

Rhombisch sphenoidisch hemiëdrisch:

$$a : b : c = 0.6868 : 1 : 0.8548.$$

Beobachtete Formen: $m = (110) \infty P$,

$$o = \alpha(111) + \frac{P}{2}, \quad \omega = \alpha(\bar{1}\bar{1}1) - \frac{P}{2}, \quad c = (001) \circ P,$$

$$b = (010) \infty P \infty, \quad x = \alpha(\bar{1}\bar{2}1) - \frac{2P}{2}, \quad q = (011) P \infty.$$

Combinations der Scheibler'schen Darstellung: m vorherrschend, am Ende o , untergeordnet ω , x (stets gerundet und matt), q , endlich c sehr schmal. (Fig. 1.)

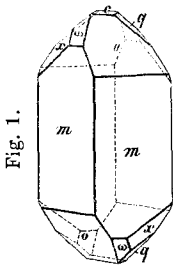


Fig. 1.

2. Der älteren Darstellung von Ritthausen, dreierlei Habitus:

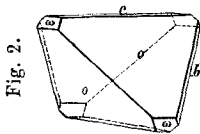


Fig. 2.

a) o herrschend, zuweilen allein, untergeordnet c , ω und eine Rundung der Seitenkanten hervorgebracht durch die Fläche b . (Fig. 2.)

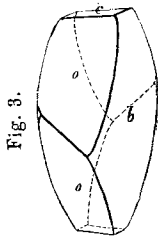


Fig. 3.

b) die glänzende aber stark gerundete Fläche b herrscht vor; zwischen a) und b) finden sich alle möglichen Uebergänge. (Fig. 3.)

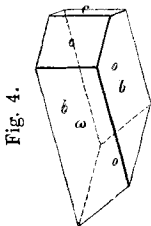


Fig. 4.

c) Eigenthümlich prismatische Form gebildet von 010 , $\bar{0}\bar{1}0$, beide gerundet und dadurch leicht von anderen Flächen zu unterscheiden, ferner: $11\bar{1}$, $\bar{1}\bar{1}1$, 111 , $\bar{1}\bar{1}1$, 001 . (Fig. 4.)

	Oebbeke		Werther		vom Rath
	Gemessen	Berechnet	Gemessen	Berechnet	Gemessen
o (111) : m (110)	* 33° 31'	—	—	—	—
o (111) : ω ($\bar{1}\bar{1}1$)	56° 26'	56° 20'	56° 14'	—	55° 53'
ω ($\bar{1}\bar{1}1$) : o ($\bar{1}\bar{1}1$)	86° 38'	86° 50'	86° 40'	86° 42'	87° 8'
ω ($\bar{1}\bar{1}1$) : x ($\bar{1}2\bar{1}$)	18° 56'	18° 45'	—	—	—
m (110) : m ($\bar{1}10$)	* 111° 2'	—	—	—	—
o (111) : q (011)	43° 22'	43° 25'	—	—	—
m ($\bar{1}10$) : x ($\bar{1}2\bar{1}$)	31° 43'	31° 46'	—	—	—
x ($\bar{1}2\bar{1}$) : q (011)	36° 52'	37° 28'	—	—	—

Die Spaltbarkeit ist ziemlich vollkommen nach der Basis.

Die Ebene der optischen Axen ist das Brachypinakoïd und die Brachydiagonale erste Mittellinie.

Der scheinbare Axenwinkel beträgt im Mittel für:

grün = 66° 57'

gelb = 66° 35'

roth = 65° 48' (approx.).

Anschliessend an den vorstehenden Bericht des Hrn. Oebbeke theilte mir Hr. Groth nun noch mit, dass die Messungen an der Salzsäureverbindung der Glutaminsäure aus Melasse genau dieselben Werthe ergeben hätten, welche Hr. Dr. F. Becke ¹⁾ für diese Verbindung der Glutaminsäure aus Eiweissstoffen u. dergl. gefunden habe, so dass kein Zweifel über die Identität der aus Melasse gewonnenen Glutaminsäure mit der von Ritthausen dargestellten Säure bestehen könne. Da über das Drehungsvermögen der Glutaminsäure nur sehr ungenügende Bestimmungen vorliegen, die Kenntniss dieses Drehungsvermögens aber für die Beurtheilung der optischen Zuckerbestimmung in den Melassen von Werth ist, so habe ich einige hierhergehörige Untersuchungen angestellt.

1. Eine wässrige Lösung, welche in 100 ccm 2 g Glutaminsäure enthielt, zeigte bei 21° C. ein spezifisches Gewicht von 1.0070 und bei derselben Temperatur in einem 220 mm langen Beobachtungsröhr eine Drehung von 1.3 Graden rechts am Soleil-Scheibler'schen Polarisations-Instrument. Hieraus berechnet sich:

$$[\alpha]_j = + 11.6 \text{ oder } [\alpha]_D = + 10.2.$$

¹⁾ S. Zeitschr. f. Krystallogr. u. Min. 5, 366.

2. Trotzdem die Glutaminsäure bei gewöhnlicher Temperatur nur eine geringe Löslichkeit besitzt, so gelang es doch eine in der Wärme dargestellte Lösung rasch abzukühlen und die Drehkraft dieser übersättigten Lösung zu bestimmen, bevor das Auskrystallisiren der Säure begann. Diese Lösung, welche in 100 ccm 4 g Glutaminsäure enthielt, zeigte bei $+ 23^{\circ}$ C. eine Drehung von $+ 2.7^{\circ}$ im 220 mm Rohr. Hieraus folgt:

$$[\alpha]_j = + 12.0 \text{ oder } [\alpha]_D = + 10.6.$$

Das spezifische Gewicht dieser übersättigten Lösung konnte nicht genommen werden, weil bei dem Versuche, dasselbe zu bestimmen, die Glutaminsäure anfang sich auszuschcheiden.

3. Drehung des glutaminsauren Calciumsalzes $\text{Ca} \cdot \text{C}_5\text{H}_7\text{NO}_4$. 2 g Glutaminsäure wurden mit Kalkmilch schwach übersättigt, der überschüssige Kalk durch Einleiten von Kohlensäure neutralisirt, aufgeköcht, filtrirt und das Filtrat nebst dem Waschwasser auf das Volum von 50 ccm gebracht. Die Lösung enthielt mithin 4 Volumprocente Glutaminsäure oder 5.03 Volumprocente glutaminsaures Calcium. Sie zeigte bei 20° C. ein spezifisches Gewicht von 1.0240 und bei 22° C. eine Drehung von 1.2° links in 220 mm Rohr. Hieraus folgt:

a) für glutaminsaures Calcium berechnet:

$$[\alpha]_j = - 4.2 \text{ oder } [\alpha]_D = - 3.7;$$

b) für Glutaminsäure (im Calciumsalz) berechnet:

$$[\alpha]_j = - 5.3 \text{ oder } [\alpha]_D = - 4.7.$$

4. Drehung der salzsauren Glutaminsäure $\text{HCl} \cdot \text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_4$. Untersucht wurde eine Lösung, welche 4 g der Verbindung, entsprechend 3.204 g Glutaminsäure in 100 ccm enthielt. Dieselbe zeigte bei 19° C. ein spezifisches Gewicht von 1.0158 und bei 21° C. eine Drehung von $+ 5.2^{\circ}$ Soleil-Scheibler in einer 220 mm langen Röhre. Hieraus folgt:

a) für $\text{HCl} \cdot \text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_4$

$$[\alpha]_j = + 23.1 \text{ oder } [\alpha]_D = + 20.4;$$

b) für $\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_4$

$$[\alpha]_j = + 28.9 \text{ oder } [\alpha]_D = + 25.5.$$

5. Drehung der Glutaminsäure in salpetersaurer Lösung: die Lösung der Glutaminsäure in Salpetersäure zeigt, wie schon Ritthausen gefunden hat ¹⁾, starke Rechtsdrehung. Als 2 g Glutaminsäure mit verdünnter Salpetersäure zu einem Volum von 50 ccm (also zu 4 Volumenprocenten) gelöst wurden, resultirte eine Flüssigkeit, welche bei 22° C. im 220 mm Rohr eine Drehung von $+ 7.6^{\circ}$ ergab. Hieraus ergibt sich:

$$[\alpha]_D = + 29.9^{\circ}.$$

¹⁾ Journ. für prakt. Chemie [I] 107, 238.

Ritthausen fand für eine Lösung der Glutaminsäure in Salpetersäure

$$[\alpha]_D = + 34.7^\circ.$$

Diese Differenz beider Bestimmungen kann nicht überraschen, da die in Anwendung gebrachte Menge Salpetersäure hierbei offenbar von grossem Einfluss ist. Ich gedenke späterhin hierauf noch besonders zurückzukommen.

Für den Augenblick mag aus dem Vorstehenden nur gefolgert werden, dass die Glutaminsäure selbst und deren Lösungsn in Säuren rechts, die neutralen Salze (und wahrscheinlich die alkalischen Lösungen) derselben links drehen.

409. C. Scheibler: Ueber die Nichtidentität von Arabinose und Lactose.

(Vorgetragen vom Verfasser in der Sitzung vom 23. Juni 1884.)

(Eingegangen am 25. Juli.)

Vor 16 Jahren ¹⁾ veröffentlichte ich eine Mittheilung, in der ich zeigte, dass eine zuerst von Fremy aus dem Fleische der Runkelrüben dargestellte und Cellulosesäure, später Metapectinsäure benannte Säure die Ebene des polarisirten Lichtes stark links dreht und dass diese Säure bei der Einwirkung starker Mineralsäuren einen rechts drehenden, schön krystallisirenden Zucker (Pectinose) liefert. Später ²⁾ machte ich dann bekannt, dass man den Pectinzucker auch aus dem Gummi arabicum gewinnen könne, weshalb ich demselben von da ab den Namen Arabinose beilegte.

In neuerer Zeit ³⁾ hat nun Kiliiani — offenbar geleitet von einer Vermuthung, die Berthelot in seiner Chimie org. II, p. 249 ausgesprochen hatte, — den Nachweis zu führen gesucht, dass die Arabinose mit der Lactose (Galactose) identisch sei. Nach Kiliiani sollten beide Zucker dasselbe Drehungsvermögen besitzen ($[\alpha]_D = + 79.0$ für Arabinose und $[\alpha]_D = + 79.75$ für Lactose nach Meissl), bei der Oxydation mit Salpetersäure Schleimsäure liefern, während nach meiner Angabe nur Oxalsäure entsteht, und die Arabinose sollte,

¹⁾ Diese Berichte I, 58 und 108.

²⁾ Diese Berichte VI, 612.

³⁾ Diese Berichte XIII, 2304.