

erhalten, deren Anhydrid nach einmaligem Umsublimiren den Schmp. 125° C. ergab.

Dieselbe Trichlorphtalsäure erhielten wir auch durch Oxydation des Trichlororthoxylois mittelst Chromsäure in Eisessiglösung, doch fand hierbei eine lebhaftere Kohlensäureentwicklung statt, und infolge dessen war die Ausbeute an Säure recht gering.

Von übermangansaurem Kali wird das Trichlorxylois gar nicht, weder in stark saurer, noch in stark alkalischer Lösung angegriffen.

Aus dem Tetrachlororthoxylois die Tetrachlorphtalsäure zu erhalten, gelingt nicht: Salpetersäure, auch concentrirtere, bleibt beim Erhitzen über 200° C. im geschlossenen Rohr ohne Einwirkung. Nur Chromsäure wirkt, wenn man die Lösung des Chlorids in wenig Eisessig damit kocht, ein, jedoch, wie es scheint, unter vollkommener Zersetzung zu Kohlensäure.

Wir setzen die Untersuchungen über die Chloride des Orthoxylois fort, und im Anschluss daran möchte ich bemerken, dass mit dem entsprechenden Studium des Metaxylois Herr Burstert und mit dem des Paraxylois Herr Springsfeld schon seit einiger Zeit in meinem Laboratorium beschäftigt sind.

Freiburg, den 6. Mai 1885.

## 279. F. Szymanski: Ueber Hemialbumose aus vegetabilischem Eiweiss.

(Eingegangen am 12. Mai.)

Das Vorkommen von Pepton in den Pflanzen machte es wahrscheinlich, dass da, wo dieses nachgewiesen worden ist, auch das Propepton oder die Hemialbumose — deren Bildung nach den in der Thierchemie gemachten Erfahrungen derjenigen des Peptons vorherzugehen pflegt — aufzufinden sein werde. Als mich jedoch diesbezügliche Versuche mit gemälzter Gerste, in der die Existenz von Hemialbumose a priori anzunehmen war, zu keinem befriedigenden Resultate geführt hatten, unternahm ich es, zumal da über vegetabilische Hemialbumose nichts bekannt ist und selbst über Hemialbumose thierischen Ursprungs, die durch Digestion von Blutfibrin mit Pepsin und Säure erhalten wurde, Angaben vorhanden sind, die mit einander nicht ganz übereinstimmen<sup>1)</sup>, den in der Ueberschrift ge-

<sup>1)</sup> Vergl. Rob. Herth: Sitzungsberichte der Kaiserl. Akad. der Wissenschaften. Mathemat.-naturwiss. Klasse, Bd. 90, III. Abth., p. 70, 1884.

nannten Körper aus möglichst reinem Pflanzenalbumin darzustellen, um durch Feststellung seiner charakteristischen Eigenschaften seine Abscheidung aus den Pflanzensäften zu ermöglichen. Trotzdem ich das erstrebte Ziel noch nicht ganz erreicht, erlaube ich mir dennoch, da mir die Fortsetzung der Versuche in der nächsten Zeit nicht möglich ist, das über das Wesen der vegetabilischen Hemialbumose bislang Ermittelte hier mitzutheilen.

Zur Darstellung der Hemialbumose hatte ich zunächst Eiweiss verwendet, das durch Erhitzen wässriger Extracte aus der Gerste gewonnen, durch wiederholtes Waschen mit heissem Wasser und durch nacheinanderfolgendes Behandeln mit Alkohol und Aether gereinigt wurde. Um in die Versuche keinen fremden, eiweissartigen Körper hineinzubringen, hatte ich das Gerstenalbumin nur mit Säuren, und zwar mit 0.2 bis 0.4 proc. Salz- und Schwefelsäure, welche mit animalischen Albuminaten bis zu einer gewissen Grenze qualitativ dieselben Producte liefern, wie das Pepsin und Säure, digerirt. Die Digestionszeit dauerte zehn Tage, wobei die Temperatur des Wasserbades 60 bis 70<sup>o</sup> betrug. Wurde nun die Verdauungsflüssigkeit nach dem von E. Salkowski angegebenen Verfahren<sup>1)</sup> — welches darin besteht, dass man die betreffende Flüssigkeit neutralisirt, das Filtrat von dem Neutralisationsniederschlag einengt und, nach Zusatz von Essigsäure bis zur stark sauren Reaction, mit Kochsalz in Substanz sättigt, wobei die Hemialbumose in den Chlornatriumniederschlag eingeht und das Pepton in der Lösung bleibt — verarbeitet, so stellte sich der Gehalt an dem gesuchten Körper als sehr gering heraus. Es scheint, dass die Hemialbumose während des Eindampfens der sehr schwach sauren Flüssigkeit, die von dem Neutralisationspräcipitat restirte, zum grossen Theil eine Zersetzung erlitten hat. Die durch Chlornatrium abgeschiedene Hemialbumose war, bei Gegenwart einer beträchtlichen Menge dieses Salzes, in Wasser, heissem sowohl wie kaltem, leicht löslich. Die wässrige Lösung gab mit Kupfersulfat und Natronlauge die Biuretreaction, mit verdünnter Salpetersäure in der Kälte einen Niederschlag, der sich beim Erhitzen löste, beim Abkühlen der Flüssigkeit wiederkehrte und im Ueberschuss der Säure löslich war.

Wurde die kochsalzhaltige Lösung bis zum Verschwinden der Chlorreaction in dem umgebenden Wasser dialysirt und hierauf auf dem Wasserbade eingengt, so schied sich ein Theil der Hemialbumose als eine pulverförmige, in Wasser nicht mehr lösliche Masse ab. In der übriggebliebenen Flüssigkeit erzeugte starker Alkohol einen ebenfalls pulverförmigen Niederschlag, welcher nach wiederholter Behandlung mit Alkohol und nach dem Trocknen über Schwefelsäure schwach grau gefärbt und in Wasser unlöslich war. Er zeigte

<sup>1)</sup> Virchow's Archiv für patholog. Anatomie. Bd. 81, p. 559.

einen beträchtlichen Aschegehalt, nämlich 11.20 pCt., und war in verdünnter Salpetersäure so gut wie unlöslich. In alkalihaltigem Wasser löste er sich leicht und gab die Lösung auf Zusatz von verdünntem Kupfersulfat die Biuretreaction.

Als ein bequemes und ergiebigeres Ausgangsmaterial zur Gewinnung von Hemialbumose hat sich das Conglutin erwiesen. Dasselbe wurde aus gelben Lupinen nach dem älteren Verfahren von Ritthausen<sup>1)</sup> von diesem selbst dargestellt. Wurden 30 g davon, durch die Güte des Hrn. Professor Henneberg mir überlassen, mit  $\frac{1}{4}$  L 0.4 procentiger Schwefelsäure im Wasserbade bei 90 bis 95<sup>o</sup> erhitzt, so quollen sie bald zu einer Gallerte auf, welche, in einen grösseren Glasballon verbracht und mit 3 L Schwefelsäure von obiger Concentration bei der genannten Temperatur digerirt, sich innerhalb drei Stunden verflüssigte. Wurde nun die Flüssigkeit von dem verhältnissmässig unbedeutenden Niederschlage, welcher sich daraus in der Kälte ausgeschieden, befreit und mit verdünnter Natronlauge bis zur ganz schwach sauren Reaction versetzt, so entstand zuerst eine milchige Trübung, zuletzt ein schneeweisses, feinflockiges, an den Wänden des Glasgefässes haftendes Präcipitat, das, auf dem Filter gesammelt und mit kaltem Wasser einige Male ausgewaschen, sodann mit starkem Alkohol entwässert und über Schwefelsäure getrocknet, folgende Eigenschaften besass. Es war in verdünnter Salpetersäure in der Hitze bis auf einen ganz geringen Theil löslich und schied sich in der Kälte zunächst in Form einer Trübung, bei weiterem, ungefähr eine Viertelstunde bis eine halbe Stunde dauerndem Stehen, als ein voluminöser, flockiger Niederschlag aus. In verdünnter Natronlauge löste es sich leicht auf, und gab die alkalische Lösung auf Zusatz von verdünntem Kupfersulfat die Biuretreaction. In heissem Wasser war es so gut wie unlöslich.

Das von dem Neutralisationspräcipitat restirende, schwach sauer reagirende Filtrat wurde auf ungefähr den fünften Theil seines ursprünglichen Volumens auf dem Wasserbade eingedampft und von dem Niederschlage (a), der sich während des Eindampfens gebildet, lauwarm abfiltrirt. Wurde der Niederschlag (a) zunächst mit kaltem Wasser behufs Entfernung von Salzen und von Pepton gewaschen, sodann mit wenig siedendem Wasser wiederholt behandelt, so ging er im letzteren Fall zum grössten Theil in Lösung. Aus der kalt gewordenen Lösung schied er sich, doch bei weitem nicht vollständig, aus. Dieselbe gab vielmehr auf Zusatz von Alkohol oder von Salpetersäure oder beim Eindampfen einen sehr beträchtlichen Niederschlag, welcher, wenn durch die beiden ersten Fällungsmittel erhalten, in frisch gefälltem Zustande in Wasser wieder löslich, durch Eindampfen dagegen

<sup>1)</sup> Journal für praktische Chemie, Bd. 103, p. 78—83.

erhalten, in Wasser nicht mehr löslich war. Die kalt gewordene, wässrige Hemialbumose-Lösung wurde nun sammt dem darin bereits vorhandenen Niederschlage durch Alkohol ausgefällt, doch hat sich die Hoffnung, in dem so gewonnenen Präparate eine reine Hemialbumose zu erhalten, nicht bestätigt; denn dieselbe enthielt 20.05 pCt. Asche, welche das Verhalten der Albumose zu den Reagentien, sowie auch namentlich zu den Lösungsmitteln wesentlich beeinflussen musste.

Dagegen konnte aus dem Filtrat von dem Niederschlage (a) die Hemialbumose in reichlicher Menge und in relativ reinem Zustande erhalten werden, wenn man das Filtrat in der Kälte mit Kochsalz in Substanz bis zur Sättigung versetzt und hierauf mit Essigsäure stark angesäuert hat. Hat man nun den sich dabei bildenden Niederschlag, nach vorangegangenem Auswaschen mit gesättigter Chlornatriumlösung bis zum Verschwinden der Pepton-Biuretreaction in der abfliessenden Waschflüssigkeit, in Wasser gelöst, die Lösung durch Dialyse vom Chlornatrium befreit und mit Alkohol ausgefällt, so zeigte die alkoholische Fällung, nachdem sie mit absolutem Alkohol und mit Aether entwässert und über Schwefelsäure getrocknet worden, die folgenden Eigenschaften:

Sie war in kaltem Wasser schwierig, in heissem bis auf einen ganz geringen Theil leicht löslich; aus der heiss gesättigten Lösung schied sich die Albumose in der Kälte zum grössten Theil aus. Mit destillirtem Wasser liess sich die Lösung in jedem beliebigen Verhältnisse verdünnen, während Brunnenwasser, in grösserer Menge zugesetzt, Trübung bewirkte.

Eine mässig concentrirte, wässrige Lösung der Hemialbumose gab, mit Essigsäure und wenig Ferrocyankalium- oder Chlornatriumlösung in der Kälte versetzt, einen voluminösen Niederschlag, der sich beim Erhitzen löste, beim Erkalten wieder zum Vorschein kam.

Mit wenig verdünnter Salpetersäure gab die wässrige Lösung einen Niederschlag, der sich in der Hitze löste, in der Kälte wieder erschien, und zwar fing die Abscheidung immer am Boden des Probirglases an. Der durch Salpetersäure erzeugte Niederschlag löste sich bei Anwendung von Säureüberschuss bereits in der Kälte mit einer intensiv gelben Färbung auf, doch trat die Gelbfärbung beim Erhitzen viel schneller und intensiver ein.

0.4512 g der bei 110° getrockneten Substanz hinterliessen 0.0056 g = 1.241 pCt. Asche.

Diese für die Hemialbumose charakteristischen Reactionen gab das Natriumsulfat und Pepton enthaltende Filtrat von dem Niederschlage (a) ebenfalls. Wurde ein Theil dieses Filtrates mit Alkohol gefällt, die nicht getrocknete Fällung in Wasser gelöst und auf dem Wasserbade erhitzt, so schien ein grosser Theil der Hemialbumose eine Umwandlung in Pepton erfahren zu haben, denn einerseits traten die Reactionen

mit Essigsäure und Ferrocyankalium, Chlornatrium, Chlornatrium und Essigsäure, sowie mit Salpetersäure nur ganz schwach ein, andererseits war eine pulverförmige Abscheidung, wie sie sonst beim Erhitzen von Hemialbumoselösungen stattfindet, nicht zu beobachten.

Von der Elementaranalyse der oben beschriebenen Hemialbumosen (der wasserlöslichen und der wasserunlöslichen) musste Abstand genommen werden, weil die Muttersubstanz, aus der sie erhalten wurden, nach den neuesten Untersuchungen Ritthausen's<sup>1)</sup> kein einheitlicher Körper ist, sondern aus zwei Proteïnsubstanzen, dem Conglutin im engeren Sinne und dem Legumin besteht, welche nicht nur in ihrem Verhalten zur Kochsalzlösung, sondern auch hinsichtlich ihres Kohlenstoff- und Stickstoffgehaltes Differenzen zeigen. Ebenso wenig konnte ich bei diesen Orientirungsversuchen auf die feinen Unterschiede, welche Kühne und Chittenden<sup>2)</sup> zwischen ihren mittelst Pepsin und Säure erhaltenen Albumosen machen, und welche den höchst möglichen Grad von Reinheit der Körper voraussetzen, eingehen.

Aus dem Mitgetheilten ergibt sich:

1) dass zur Darstellung vegetabilischer Hemialbumose das Conglutin geeigneter ist als das coagulirbare Eiweiss;

2) dass eine vorhergehende Quellung des Conglutins in Säure und ein hierauf folgendes Erhitzen desselben bei der Temperatur des siedenden Wassers so lange, bis es sich vollständig oder fast vollständig gelöst hat, zum Gewinnen einer hohen Ausbeute an Hemialbumose sehr zweckmässig ist;

3) dass bei derartiger Behandlung des Conglutins mit 0.4-procentiger Schwefelsäure das Neutralisationspräcipitat fast ausschliesslich aus Hemialbumose besteht und diese Albumose nicht wasserlöslich ist;

4) dass beim Erhitzen wässriger Hemialbumoselösungen sich ein Theil der Hemialbumose in Form eines pulverförmigen Niederschlages abscheidet, welcher letzterer in frischem Zustande in heissem Wasser löslich, nach der Behandlung mit Alkohol und nach dem Trocknen in Wasser nicht mehr löslich ist;

5) dass die möglichst reine, nach dem Verfahren von E. Salkowski aus der Verdauungsflüssigkeit abgeschiedene Hemialbumose die charakteristischen Eigenschaften besitzt, welche Salkowski für die von ihm aus dem Witte'schen Pepton erhaltene Hemialbumose angegeben hat.

Göttingen, Agricultur-chem. Laboratorium, 16. April 1885.

1) Journal für praktische Chemie (2) 24, 221.

2) Zeitschrift für Biologie Bd. 20, p. 11 ff. 1884 und diese Berichte XVII, 79, 1884.