

## 270. Th. Weyl: Zur Kenntniss der Seide. II.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

In einer ersten Mittheilung <sup>1)</sup> über die Seide wurden diejenigen bekannten und neu ermittelten Thatsachen aufgeführt, auf Grund deren Fibroïn und Sericoïn, das aus Fibroïn durch rauchende Salzsäure gebildet wird, zu den eiweissähnlichen Stoffen (Albuminoïden oder Proteïden) gehören. Einen noch zwingenderen Beweis liefert das Studium der Zersetzungsproducte beider Körper.

Ich berichte zunächst über die Zersetzungsproducte des Fibroïns.

Dieser Gegenstand ist bereits mehrfach behandelt worden.

Nach *Waltenberger* <sup>2)</sup> und *Städeler* <sup>3)</sup> liefert Fibroïn beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Leucin und Tyrosin. *Cramer* <sup>4)</sup>, der gleichfalls Seide mit verdünnter Schwefelsäure zersetzte, erhielt hierbei neben den genannten Stoffen das Glycocoll und bestätigte die Entstehung des Leucins bei diesem Prozesse.

Endlich studirten *Schützenberger* und *Bourgeois* <sup>5)</sup> die Einwirkung des Barythydrates bei 150—200° auf Seide. Ihre Resultate haben sie (a. a. O.) nur kurz mitgetheilt. Sie erhielten Tyrosin (10 pCt.), ein Gemisch gleicher Gewichtstheile Glycocoll und Alanin (60 pCt.), sowie Amidobuttersäure (10 pCt.) und 20 pCt. einer Amidosäure der Acrylsäurereihe mit vier Kohlenstoffatomen. Diese Autoren geben auch eine Zersetzungsgleichung für den Zerfall des Fibroïns durch Barythydrat. Auf eine Mittheilung derselben glaube ich verzichten zu können, da die experimentellen Grundlagen für eine solche nicht ausreichend sein dürften.

Ich kochte 250 g technisch degommirte, dann nach *Städeler* mit Natronlauge gereinigter weisser Seide mit 3 L Schwefelsäure (1 : 5) unter Rückfluss 18 Stunden lang. Nach dieser Zeit war die während der ersten zehn Stunden deutliche Biuret-Probe (Roth- bis Violettfärbung durch wenig Kupferoxyd und viel Natronlauge) verschwunden <sup>6)</sup>. Es hatte sich fast alles zu einer gelblich braunen Flüssigkeit gelöst, auf welcher eine geringe Menge Fettsäure in Gestalt öligler Tropfen schwamm. Dieselben liessen sich zum Theil mit Wasser-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 1407 (1888).

<sup>2)</sup> Jahresber. f. Chem. 1853, 616.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. 111, 15 (1859).

<sup>4)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 96.

<sup>5)</sup> Compt. Rend. de l'Acad. des Sciences 81, 1191 (1875).

<sup>6)</sup> Nur im Anfange des Versuchs reducirte die Zersetzungsflüssigkeit beim Kochen alkalische Kupferlösung.

dämpfen abtreiben, zum Theil wurden sie mit einem geringen — hauptsächlich anorganischen — Niederschlage abfiltrirt. Das schwefelsaure Filtrat wurde mit heiss gesättigtem Barytwasser neutralisirt. Das Filtrat des mehrmals mit heissem Wasser ausgekochten und ausgepressten Niederschlages ergab beim Eindampfen und Erkalten zunächst eine Krystallisation von Tyrosin. Dieselbe wog nach nochmaliger Krystallisation aus heissem Wasser, Absaugen auf Porzellan und längerem Trocknen bei 100° 15 g, entspricht also 5.2 pCt.

	Berechnet	Gefunden
N	7.7	7.5 pCt.

Die zur Stickstoffbestimmung benutzte Substanz war bei 115 bis 120° getrocknet worden.

Das schön krystallisirende Tyrosinkupfer ergab nach dem Trocknen über Schwefelsäure im Vacuum:

	Berechnet	Gefunden
Cu	14.97	15.07 pCt.

Aus der vom Tyrosin abfiltrirten Lösung schieden sich bei weiterem Eindampfen circa 30 g (15 pCt.) krystallinische Massen aus, die in ihrem Verhalten an das Leucin, wie man es bei der Zersetzung des Horns und der Eiweissstoffe mit Säuren zu erhalten pflegt, erinnerten. Die erhaltenen Krystalle wurden mit circa 40 pCt. Spiritus unter Zusatz von etwas Ammoniak ausgekocht und von einem geringen Rückstande heiss abfiltrirt. Beim Erkalten schieden sich aus dem gelben Filtrate weisse Spiesse oder Nadeln aus. Dieselben wurden abgesaugt und nochmals aus sehr verdünntem Spiritus, in welchem sie sehr schwer löslich sind, in der Hitze umkrystallisirt. Die Analyse der bei 115 bis 120° getrockneten Substanz ergab Werthe, welche mit Alanin (Amidopropionsäure), aber keineswegs auf Glycocoll oder Amidobuttersäure stimmen.

	Theorie	Versuch			
C <sub>3</sub>	40.4	40.8	40.7	—	— pCt.
H <sub>7</sub>	7.8	8.1	7.9	—	— »
N	15.7	—	—	15.7	15.5 »
O <sub>2</sub>	35.9	—	—	—	— »

Die Krystalle — lange, anscheinend rhombische Säulen — lösen sich ziemlich leicht in kaltem Wasser, Ammoniak und Natronlauge, sehr schwer in heissem 40procentigen Spiritus. In Aether sind sie unlöslich. Die wässrige Lösung derselben ist durch salpetersaures Quecksilberoxyd nicht fällbar <sup>1)</sup> und entwickelt beim Kochen mit Natronlauge kein Ammoniak. Eine wässrige, ungefähr dreiprocentige Lösung war im 2-Decimeterrohr optisch inactiv. Bei vorsichtigem Erhitzen

<sup>1)</sup> Auch Glycocoll und reines Leucin aus Eiweiss sind durch salpetersaures Quecksilberoxyd nicht fällbar.

giebt der trockene Körper — ähnlich wie Leucin — ein Sublimat von wolligen Flocken, bei stärkerem Erhitzen findet Abscheidung einer öligen Masse von basischem Geruche statt. Im Capillarrohr lässt sich das Alanin ohne sichtbare Veränderung auf circa 230° erhitzen. Sie bräunt sich dann bei circa 237° und ist bei circa 255° in eine braune, zum Theil ölige Masse verwandelt. Synthetisches  $\alpha$ -Alanin aus Aldehydammoniak, Blausäure und Salzsäure zeigte die gleiche Krystallform und das gleiche Verhalten beim Erhitzen wie das Alanin aus Seide.

$\beta$ -Alanin schmilzt schon bei 180°.

Das Alanin der Seide ist hiernach höchst wahrscheinlich  $\alpha$ -Alanin.

Das tiefblau gefärbte Alaninkupfer wurde mehrfach aus Wasser umkrystallisirt. In reinem Zustande ist es in diesem Lösungsmittel nicht mehr allzu leicht löslich.

0.3830 g des bei 120° getrockneten Kupfersalzes ergaben 0.1275 Kupferoxyd.

	Ber. für wasserfr. Salz	Gefunden
CuO	33.0	33.28 pCt.

Das Alanin findet sich bei Untersuchung der durch Kochen von Seide mit Schwefelsäure erhaltenen Lösung an derselben Stelle, an welcher bei Zersetzung der Eiweissstoffe und Proteide das Leucin angetroffen wird. Von letzterem unterscheidet es sich leicht — ausser durch die Analyse — durch seine Krystallform, durch die optische Inactivität seiner wässrigen Lösung, durch den Mangel eines Schmelzpunktes und durch die relative Leichtlöslichkeit seiner Kupferverbindung. Immerhin dürfte es nöthig sein, alle diejenigen Stoffe von Neuem zu untersuchen, welche in der physiologisch-chemischen Literatur, ohne analysirt zu sein, als Leucin bezeichnet werden.

Leucin, das Cramer (a. a. O.) ohne Beifügung einer Analyse unter den Zersetzungsproducten der Seide aufführt, habe ich bisher nicht auffinden können.

Die Flüssigkeit, aus welcher sich das Rohalanin ausgeschieden hatte, wird nach dem Eindampfen mit Alkohol gefällt.

Der krystallinische Niederschlag wog nach dem Absaugen und längeren Trocknen bei 100° ca. 15 g (7.5 pCt.). Aus diesem liess sich Glycocoll in bekannter Weise leicht isoliren.

Einen Theil verwandelte ich in die Kupferverbindung.

0.4363 g der lufttrocknen Kupferbindung gaben 0.1515 g Kupferoxyd.

	Berechnet	Gefunden
CuO	34.58	34.5 pCt.

Mit demselben Salz wurde auch die folgende Stickstoffbestimmung ausgeführt.

0.3842 g ergaben 0.04816 g Stickstoff. [ $v = 42.75$ ,  $t = 19^{\circ}$ , Barom. 755 mm.

	Berechnet	Gefunden
N	12.17	12.5 pCt.

Durch vorstehende Untersuchung ist Alanin zum ersten Male mit Sicherheit als Zersetzungsproduct eines Proteïd's nachgewiesen worden, während Leucin nicht auffindbar war.

Da die Proteïde in ihrem Verhalten gegen Reagentien, also in ihrer chemischen Constitution einander sehr nahe stehen, dürften mehrere derselben den Atomcomplex des Alanins enthalten.

Ich denke demnächst über die Zersetzungsproducte des Sericoïns zu berichten. Von denselben habe ich bereits Tyrosin und Glycocoll isolirt.

Organ. Laboratorium der technischen Hochschule zu Berlin.

### 271. Paul Tust: Ueber Tetrachlorbenzoësäure aus Tetrachlorphtalsäure.

(Eingegangen am 27. April.)

Zur Ergänzung meiner Abhandlung über Tetrachlorbenzoësäure aus Tetrachlorphtalsäure<sup>1)</sup>, möchte ich noch einige seither mit dieser Chlorbenzoësäure vorgenommenen Versuche mittheilen.

Da zu erwarten war, dass dieselbe mit der von Claus und Bücher<sup>2)</sup> aus (2.3) und (3.4)-Dichlorbenzoësäure durch Chloriren dargestellten Tetrachlorbenzoësäure identisch sein möchte, obwohl Claus und Bücher ihrer Säure einen beträchtlich niedrigeren Schmelzpunkt (165<sup>0</sup>) zuweisen, als ich für die meinige gefunden (186<sup>0</sup>), so habe ich von meiner Säure noch das Barytsalz dargestellt, um seine Eigenschaften mit denen des von Claus und Bücher erhaltenen Baryumsalzes zu vergleichen. In der That verhalten sich beide Baryumsalze ganz gleich.

Tetrachlorbenzoësaurer Baryt ( $C_6HCl_4CO_2$ )<sub>2</sub>Ba + 3 $\frac{1}{2}$  Aq fällt beim Versetzen einer wässrigen Lösung von tetrachlorbenzoësauerm Ammoniak mit Chlorbaryumlösung sofort aus. In heissem Wasser ist es ziemlich leicht löslich und krystallisirt daraus beim langsamen Erkalten, ganz wie Claus und Bücher angeben, in hübschen farblosen, sternförmig gruppirten Nadeln, die an der Luft schnell verwittern. In Folge dessen ist es nicht ganz leicht, das Salz gerade

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 2439.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XX, 1627.