

Chinidin in 60 ccm Alkohol gelöst und diese Lösung in 125 ccm Wasser gegossen. Nach 18-stündigem Stehen der Mischung bei gewöhnlicher Temperatur hatte sich einige Male eine Krystallisation von büschelförmig angeordneten Krystallnadeln gebildet. Dagegen ist uns in manchen anderen Fällen dies nicht gelungen. Die Krystalle wurden abgepreßt, mit Wasser gewaschen, durch 2-n.-Schwefelsäure zersetzt, das abgeschiedene Öl ausgeäthert, die Ätherlösung mehrmals mit Schwefelsäure durchgeschüttelt und schließlich getrocknet. Beim Verdampfen des Äthers blieb die Fettsäure als farbloses Öl, das bei 0.5 mm Druck destilliert wurde. Die Drehung betrug im  $\frac{1}{2}$ -dm-Rohr  $0.25^\circ$  nach rechts. Daraus berechnet sich mit dem spezifischen Gewicht der Racemensäure ungefähr  $[\alpha]_D^{22} = +0.55^\circ$ . Als die Säure nochmals in das Chinidinsalz verwandelt und daraus regeneriert war, betrug die spezifische Drehung  $[\alpha]_D^{22} = +0.77^\circ$ . Selbstverständlich betrachten wir diese Zahl nicht als Endwert, sondern nur als vorläufiges Anzeichen für die Möglichkeit, auf diesem Wege eine aktive Propylisopropyl-essigsäure zu gewinnen.

### 31. E. Schulze und G. Trier: Über das spezifische Drehungsvermögen des Glutamins, nebst Bemerkungen über glutaminsaures Ammonium.

(Eingegangen am 19. Januar 1912.)

Wie in diesen Berichten<sup>1)</sup> früher mitgeteilt worden ist, erhielten E. Schulze und seine Mitarbeiter bei Bestimmung des spezifischen Drehungsvermögens des Glutamins schwankende Resultate; für sechs Präparate verschiedener Herkunft (aus Runkelrüben, Keimpflanzen des Kürbis und des weißen Senfs, sowie aus Adlerfarrn) wurde  $[\alpha]_D^{18-19}$  in 4-prozentiger wäßriger Lösung  $= +5.2^\circ$  bis  $+9.5^\circ$  gefunden<sup>2)</sup>. Ganz ähnliche Schwankungen traten bei Fortsetzung der Versuche hervor; unter fast ganz gleichen Bedingungen fanden wir  $[\alpha]_D$  für zwei Präparate aus Runkelrüben  $= +6.0^\circ$  bis  $8.6^\circ$ , für vier Präparate aus Zuckerrüben<sup>3)</sup>  $= +5.4^\circ$  bis  $8.9^\circ$ , für ein Präparat aus

<sup>1)</sup> B. 89, 2933 [1906].

<sup>2)</sup> Ein noch schwächer drehendes Präparat aus Kürbiskeimpflanzen lassen wir unberücksichtigt, da es sich bei einer später ausgeführten Untersuchung als unrein erwies.

<sup>3)</sup> Die Zuckerrüben stammten aus verschiedenen Jahren (1907—1910), ebenso auch die Runkelrüben.

Kohlrüben = + 6.4°. Alle diese Präparate waren durch Fällung mit Mercurinitrat aus den wäßrigen Pflanzenextrakten dargestellt und durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Wasser gereinigt worden; sie gaben mit Wasser vollkommen farblose Lösungen, in denen durch Phosphorwolframsäure keine Fällung hervorgebracht wurde. Die letztere Tatsache beweist, daß die Präparate frei von den durch Mercurinitrat aus Pflanzenextrakten fällbaren Basen (Arginin, Alloxurbasen usw.) waren. Auch Tyrosin und Ammoniak ließen sich nicht in ihnen nachweisen. Da es trotzdem für möglich erklärt werden mußte, daß sie kleine, durch die Analyse nicht mehr sicher nachweisbare Beimengungen enthielten, so schien es angezeigt, das Glutamin noch durch Überführung in die sehr schwer lösliche krystallinische Kupferverbindung zu reinigen. Die bei Zerlegung dieser Verbindung mittels Schwefelwasserstoff erhaltenen Glutaminlösungen wurden in gelinder Wärme zur Krystallisation verdunstet; das Produkt in der Regel noch einmal aus Wasser umkrystallisiert.

Für fünf in dieser Weise gereinigte Präparate aus Runkelrüben erhielten wir bei Untersuchung wäßriger, ca. 4-prozentiger Lösungen im Polarisationsapparat<sup>1)</sup> folgende Zahlen:

$[\alpha]_D = + 6.9^\circ$  bei  $22^\circ$ ;  $6.6^\circ$  bei  $20^\circ$ ;  $6.8^\circ$  bei  $19^\circ$ ;  $6.4^\circ$  bei  $22^\circ$ ;  $7.0^\circ$  bei  $22^\circ$ .

Die Differenzen dieser Zahlen sind gering und liegen zweifellos innerhalb der Fehlergrenze, die bei diesen Bestimmungen wegen der niedrigen Konzentration der untersuchten Lösungen sicher<sup>4</sup>lich eine ziemlich weite war. Für ein in der gleichen Weise gereinigtes Glutaminpräparat aus Keimpflanzen des Kürbis wurde unter gleichen Bedingungen:

$$[\alpha]_D = + 6.0^\circ$$

gefunden.

Man wird es auf Grund dieser Versuchsergebnisse für sehr wahrscheinlich erklären dürfen, daß für reines Glutamin  $[\alpha]_D = + 6^\circ$  bis  $+ 7^\circ$  ist. Innerhalb dieser Grenzen liegt auch nicht nur das von Sellier<sup>2)</sup> für Glutamin aus Zuckerrüben erhaltene Resultat ( $[\alpha]_D^{20} = + 6.15^\circ$ ), sondern auch ein Teil der Zahlen, die wir bei Untersuchung der nicht durch Überführung in die Kupferverbindung gereinigten Glutaminpräparate erhielten; so fanden wir z. B.  $[\alpha]_D$  für ein Präparat aus Runkelrüben = + 6.0°, für zwei Präparate aus Zuckerrüben = + 6.45° und + 6.6°, für ein Präparat aus Kohlrüben = + 6.4°. Ehe wir die Frage erörtern, auf welche Ursachen das teils größere, teils geringere Drehungsvermögen der übrigen Präparate zurückzuführen ist,

<sup>1)</sup> Die meisten Bestimmungen wurden in einem Landolt-Lippichschen Halbschatten-Apparat, einige in einem Soleil-Ventzkeschen Polarisationsapparat ausgeführt.

<sup>2)</sup> Biochemisches Zentralblatt 3, 469; Referat nach Bull. de l'association des chim. de sucrerie et de distill. 21, 754—760.

teilen wir die Zahlen mit, die wir für das Drehungsvermögen der Lösungen des Glutamins in 5-prozentiger Salzsäure unter Verwendung von drei Präparaten erhielten.

Präparat I:  $[\alpha]_D^{20} = + 31.2^\circ$ ; Präparat II:  $[\alpha]_D^{20} = + 32.5^\circ$ ;

Präparat III:  $[\alpha]_D^{18} = + 31.8^\circ$ .

Die für diese Versuche verwendeten Lösungen enthielten 7—8% Glutamin.

Das Präparat I hatten wir durch Überführung in die Kupferverbindung, die beiden anderen nur durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Wasser gereinigt (die für Präparat I gefundene Zahl darf daher wohl als die zuverlässigste bezeichnet werden). Das Drehungsvermögen der Lösungen war nach Verlauf von ein bis zwei Tagen ein niedrigeres, indem offenbar unter dem Einfluß der Salzsäure die Hydrolyse des Glutamins begonnen hatte.

Was nun die Ursache des teils höheren, teils niedrigeren Drehungsvermögens einiger Glutaminpräparate betrifft, so war die Frage zu stellen, ob diese Präparate etwa ein isomeres oder ein homologes Amid in kleiner Menge einschlossen. Die Versuche, eine solche Beimengung in den Präparaten nachzuweisen, gaben jedoch negative Resultate<sup>1)</sup>. Sehr wahrscheinlich ist es aber, daß diese Präparate ein wenig Glutaminsäure enthielten. Das Glutamin ist eine leicht hydrolysierbare Verbindung; schon beim Kochen seiner wäßrigen Lösung zersetzt es sich langsam, ohne Zweifel unter Bildung von glutaminsaurem Ammonium. Auch beim Eindunsten der bei Zerlegung der Mercurinitrat-Niederschläge mittels Schwefelwasserstoff erhaltenen Lösungen tritt diese Veränderung ohne Zweifel in gewissen Grade ein. Bisher glaubte man, daß das dabei entstandene glutaminsaure Ammonium, eine in Wasser leicht lösliche Verbindung, beim Auskrystallisieren des Glutamins in der Mutterlauge bleibe und mit letzterer entfernt werde (wie oben schon erwähnt ist, waren unsere Glutaminpräparate ganz frei von Ammoniak). Wir fanden aber, daß das glutaminsaure Ammonium beim Eindunsten seiner wäßrigen Lösung rasch Ammoniak verliert und in Glutaminsäure übergeht. Es ist aber sehr fraglich, ob diese in Wasser sehr schwer lösliche Säure beim Auskrystallisieren des Glutamins vollständig in die Mutterlauge übergeht. Demnach darf man es für sehr wahrscheinlich erklären, daß die aus den Mercurinitrat-Niederschlägen gewonnenen Glutaminpräparate auch nach dem Umkrystallisieren etwas Glutaminsäure einschlossen. Dieser Annahme entspricht es, daß bei Bestimmung des Stickstoffgehaltes solcher Präparate meistens Zahlen erhalten

<sup>1)</sup> Die Einzelheiten dieser Versuche werden wir in einer etwas ausführlicheren Publikation in den »Landw. Versuchsstationen« mitteilen.

wurden, die hinter der Theorie ein wenig zurückbleiben<sup>1)</sup>, und daß sie bei der Zersetzung durch Säuren nicht ganz die berechnete Ammoniakmenge lieferten<sup>2)</sup>. (Andererseits ist aus diesen Bestimmungen zu schließen, daß die bezüglichen Präparate nur eine sehr kleine Glutaminsäure-Menge einschlossen.) Da Glutaminsäure in wäßriger Lösung stärker nach rechts dreht, als Glutamin, so muß das Drehungsvermögen des letzteren durch eine Beimengung von Glutaminsäure erhöht werden; der Fehler kann jedoch, so scheint es, nicht bedeutend sein, falls die dem Glutamin beigemengte Glutaminsäure-Quantität nur gering ist. Doch kommt hier in Betracht, daß das Drehungsvermögen des Glutamins durch Zusatz einer kleinen Menge einer Säure, z. B. Schwefelsäure oder Oxalsäure, erhöht wird; daß auch ein Zusatz von Glutaminsäure die gleiche Wirkung hat, scheint der folgende Versuch zu beweisen. Von einer 3.3-prozentigen Glutaminlösung untersuchten wir die eine Hälfte direkt im Halbschatten-Apparat, die zweite Hälfte erst nach Zusatz einer Glutaminsäuremenge, die nur 5% vom Gewicht des Glutamins betrug. Im ersteren Falle wurde  $[\alpha]_D = +5.8^\circ$ , im zweiten Falle  $= +7.2^\circ$  gefunden. Die Differenz beträgt mehr als das Doppelte der Erhöhung, die durch das Drehungsvermögen der dem Glutamin zugesetzten Glutaminsäure hervorgebracht werden konnte, die letztere hat also, so muß man annehmen, auch durch ihre saure Beschaffenheit gewirkt. Man darf es demnach für sehr wahrscheinlich erklären, daß das zu hohe Drehungsvermögen einiger Glutaminpräparate, wenigstens teilweise<sup>3)</sup>, durch eine Beimengung von Glutaminsäure verursacht wurde. Bei Überführung des Glutamins in die schwer lösliche Kupferverbindung bleibt etwa vor-

<sup>1)</sup> So wurden z. B. in drei Präparaten aus Runkelrüben, die durch wiederholtes Umkrystallisieren gereinigt worden waren, nach Kjeldahls Verfahren 19.05, 18.97 und 19.02% Stickstoff gefunden, während die Theorie 19.18% verlangt; doch liegt uns von früher her auch eine Bestimmung vor, die nur 18.61% Stickstoff für ein Präparat ergab.

<sup>2)</sup> Während 100 Tle. Glutamin nach der Theorie 9.58 Tle. Stickstoff in Ammoniakform liefern sollen, erhielten wir beim Kochen mit Salzsäure nur 9.27—9.37% Stickstoff in Form von Ammoniak (J. pr., N. F., 31, 241).

<sup>3)</sup> Da der Glutaminsäure-Gehalt der Präparate nur gering gewesen sein kann, so muß man wohl annehmen, daß wenigstens bei einigen Präparaten noch andere Umstände, vielleicht ein geringer Gehalt an bis jetzt nicht näher bekannten Beimengungen, von Einfluß gewesen sind. Die gleiche Annahme muß man ja auch in manchen anderen Fällen machen. So sei hier z. B. daran erinnert, daß nach den in unserem Laboratorium ausgeführten Untersuchungen das aus Pflanzen abgeschiedene Tyrosin in der Regel ein Drehungsvermögen besaß, welches den für reines Tyrosin gefundenen Wert überstieg.

handene Glutaminsäure ohne Zweifel in Lösung; denn eine verdünnte, in der Wärme mit Kupferhydroxyd gesättigte Glutaminsäure-Lösung scheidet beim Erkalten kein glutaminsaures Kupfer ab. Da nun auch bei der Rückverwandlung der Kupferverbindung in Glutamin die Versuchsbedingungen so gewählt wurden, daß Hydrolyse des Glutamins nicht oder doch nur in sehr geringem Maße stattfinden konnte, so darf man annehmen, daß die auf jenem Wege gereinigten Glutaminpräparate frei von Glutaminsäure waren oder diese Säure doch nur in minimaler Menge enthielten.

Ein zu niedriges Drehungsvermögen eines Glutaminpräparates könnte, wie schon in der oben zitierten Mitteilung erwähnt wurde, auf einen Gehalt dieses Präparates an linksdrehendem oder an racemischem Glutamin zurückgeführt werden<sup>1)</sup>.

Im Hinblick auf diese Möglichkeit haben wir noch folgenden Versuch gemacht: Ein Gemisch mehrerer Glutaminpräparate wurde durch Erhitzen mit Salzsäure in Glutaminsäure und Ammoniak gespalten. Die beim Eindunsten der Flüssigkeit sich ausscheidende salzsaure Glutaminsäure haben wir, um sie vom Chlorammonium zu befreien, mit konzentrierter Salzsäure übergossen und sodann mit Hilfe einer Nutsche von der Flüssigkeit getrennt. Aus dem bei Untersuchung dieses vom Chlorammonium ganz freien Produktes im Polarisationsapparat erhaltenen Resultat berechnet sich für die darin enthaltene Glutaminsäure  $[\alpha]_{D}^{22} = +29.4^{\circ}$ , während nach den in der Literatur sich findenden Angaben für reine Glutaminsäure unter gleichen oder nahezu gleichen Bedingungen  $[\alpha]_{D} = +30.45^{\circ}$  bis  $30.85^{\circ}$ , in einem Falle sogar  $31.2^{\circ}$  gefunden wurde. Es ist also möglich, daß das in jenem Versuch von uns erhaltene Produkt etwas racemische Glutaminsäure eingeschlossen hat, doch kann ihre Menge nur sehr gering gewesen sein.

Die oben mitgeteilte Wahrnehmung, daß die wäßrige Lösung des glutaminsauren Ammoniums beim Erwärmen Ammoniak verliert, veranlaßte uns, mit diesem Salze noch einige Versuche anzustellen. Wir fanden dabei, daß die Glutaminsäure, entgegen den in der Literatur sich findenden Angaben, schon durch ein Molekül Ammoniak neutralisiert wird. Eine mit Ammoniak versetzte Lösung von Glutaminsäure erstarrt im Vakuum über Schwefelsäure, wie Habermann<sup>2)</sup> fand, zu wawellitartigen Krystallaggregaten; diese Krystalle entsprechen aber

<sup>1)</sup> Da Asparagin in wäßriger Lösung linksdrehend ist, so kann auch ein Gehalt der Präparate an diesem, nicht selten neben Glutamin in einer Pflanze auftretenden Amid die gleiche Wirkung haben. Doch läßt sich das bei langsamer Ausscheidung große Krystalle bildende Asparagin leicht erkennen, wenn es in einem Glutaminpräparat als Beimengung sich findet. Auch erhöht eine solche Beimengung selbstverständlich den Stickstoffgehalt der bei 100° getrockneten Präparate.

<sup>2)</sup> A. 179, 250 [1875].

dem einbasischen Ammoniumsalz. Dieses Salz verliert schon über Schwefelsäure langsam Ammoniak unter Annahme saurer Reaktion. Beim wiederholten Eindunsten seiner Lösung auf dem Wasserbade geht das Ammoniak vollständig fort. Das einbasische Ammoniumsalz ist linksdrehend; eine etwa 5-prozentige wäßrige Lösung zeigte für  $[\alpha]_D$  im Mittel  $-3.6^\circ$ .

Zürich, Agrikulturchemisches Laboratorium der Techn. Hochschule.

### 32. E. Wedekind und C. Horst:

#### Über die Magnetisierbarkeit und die Magnetonenzahlen der Oxyde und Sulfide des Vanadiums<sup>1)</sup>.

[Aus der Anorgan. Abteilung des Chem. Instituts der Universität Straßburg.]

(Eingegangen am 12. Januar 1912.)

Nachdem sich den längst bekannten magnetischen Metallen Eisen, Nickel und Kobalt das Mangan und Chrom in Form von bestimmten magnetisierbaren Verbindungen zugesellt haben, ließ sich an der Hand des periodischen Systems voraussehen, daß das dem Chrom und Mangan nahestehende Vanadium ebenfalls einige magnetische Verbindungen<sup>2)</sup> bildet.

Das Metall<sup>3)</sup> selbst ist nach neueren Untersuchungen von K. Honda<sup>4)</sup> über die Suszeptibilität der Elemente bei  $18^\circ$  schwach paramagnetisch ( $\chi = +1.50 \cdot 10^{-6}$ ), die spezifische Suszeptibilität ist also etwa von derselben Größenordnung wie beim Chrom ( $\chi = +3.75 \cdot 10^{-6}$ ).

Das Vanadium erscheint nun für die gestellte Aufgabe insofern sehr geeignet, als es nicht weniger als vier Wertigkeitsstufen zeigt;

<sup>1)</sup> Magnetochemische Untersuchungen, 5. Mitteilung; die früheren Mitteilungen s. B. **40**, 1259 ff. [1907]; **41**, 3769 ff. [1908]; **44**, 2663 ff. [1911] und Ph. Ch. **66**, 614 [1909].

<sup>2)</sup> Im festen Zustand wurden bisher nur das Pentoxyd und das Ammoniumvanadat untersucht; vgl. St. Meyer, Sitzungsber. d. Wiener Akad. **108**, 867 [1899]. St. Meyer (a. a. O. **109**, 400 [1900]) untersuchte auch eine wäßrige Lösung von Vanadochlorid,  $VCl_2$ ; dieselbe ist aber natürlich ganz undefiniert, da dieses Salz das Wasser zersetzt und unter Wasserstoffentwicklung in Oxychlorid oder Trichlorid übergeht, welches sich an der Luft weiter oxydiert.

<sup>3)</sup> Über eine neue Darstellungsweise des Metalls, sowie über die magnetischen Eigenschaften des Vanadiums gedenken wir in Zusammenhang mit anderen Beobachtungen demnächst zu berichten.

<sup>4)</sup> Vergl. A. Phys. [4] **32**, 1044 [1910].