

Ueber ein neues Spaltungsproduct des Hornsubstanzes.

Von

Dr. S. G. Hedin.

(Der Redaction zugegangen am 29. Juni 1894.)

Schon längst bekannte Spaltungsproducte des Horns sind Tyrosin und Leucin¹⁾, Asparaginsäure²⁾, Glutaminsäure, Schwefelwasserstoff und Ammoniak³⁾, welche alle beim Kochen des Hornsubstanzes mit Salzsäure gebildet werden. Ausserdem habe ich gezeigt, dass die von Drechsel aus Casein, von E. Fischer aus Leim und von Siegfried aus anderen Eiweisskörpern durch Kochen mit Salzsäure erhaltenen basischen Körper Lysin und Lysatin auch bei der Spaltung von Horn entstehen⁴⁾. Nach dem Verfahren von Drechsel wurde die salzsaure Lösung des Hornsubstanzes mit Phosphorwolframsäure gefällt, der Niederschlag durch Erwärmen mit Barythydrat zerlegt und der Ueberschuss von Baryt mit Kohlensäure entfernt. Nach dem Vorschlag von Siegfried wurde dann die stark alkalische Lösung mit Silbernitrat versetzt, von einem dabei entstandenen Niederschlag filtrirt und concentrirt. Durch Alkohol und Aether wurde ein Oel abgeschieden, das aber bald krystallinisch erstarrte. Bei weiterem Zusatz von Aether schieden sich Krystalle aus, welche nach gehöriger Reinigung die Zusammen-

¹⁾ Hinterberger, Ann. d. Chem. u. Pharm., Bd. 71 (1849), S. 79.

²⁾ Kreuzler, Journ. f. prakt. Chem., Bd. 107 (1869), S. 240.

³⁾ Horbaczewski, Sitzungsber. d. Kaiserl. Acad. d. Wissensch., Bd. 80 (1879), 2 Th., S. 101.

⁴⁾ Lunds Universitets Årsskrift, Tom. 29.

setzung des Lysatininsilbersalzes $\text{AgNO}_3 + \text{C}_6\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_2 \cdot \text{HNO}_3$ zeigten.

Das krystallinisch erstarrte Oel wurde in Wasser gelöst, das Silber mit Schwefelwasserstoff entfernt und die Lösung mit Platinchlorid versetzt. Durch Zusatz von Alkohol und Aether nach dem Verfahren von Siegfried konnte ich aber kein krystallisirtes Salz bekommen. Immer schied sich ein Oel aus, das nicht krystallinisch wurde. Das Oel wurde darum in Wasser gelöst, das Platin wurde entfernt und die Lösung concentrirt. Durch Alkohol und Aether wurde daraus eine zähe Masse ausgefällt, die nach Lösung in Wasser und Zusatz von Platinchlorid, Alkohol und Aether Krystalle von Lysinplatinchlorid, $\text{PtCl}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot 2 \text{HCl}$, gab.

Bei meinen fortgesetzten Untersuchungen über die Spaltungsproducte des Horns habe ich Hornspähne mit etwa der vierfachen Menge 20 proc. Salzsäure und etwas Zinnchlorür 96 Stunden gekocht. Nach Entfernung des Zinnes wurde die Lösung concentrirt, bis etwa 300 Gramm Hornsubstanz auf 700—800 ccm. Lösung kamen. Hierauf wurde eine kleine Probe der Lösung mit Phosphorwolframsäure so lange versetzt, als sich der Niederschlag noch körnig abschied; bei weiterem Zusatz entstand ein gelatinöser Niederschlag. Die ganze Lösung wurde dann in der Wärme nur mit so viel Phosphorwolframsäure versetzt, als aus dem vorhergehenden Versuche zur vollständigen Ausfällung des körnigen Niederschlages berechnet wurde. Nach etwa 12 Stunden wurde der Niederschlag abfiltrirt und mit phosphorwolframsäurehaltiger Schwefelsäure ausgewaschen. Darauf wurde in der Wärme durch Barythydrat unter Vermeidung eines grossen Ueberschusses zerlegt und der Barytüberschuss mit Kohlensäure entfernt. Die stark alkalische Lösung wurde mit Silbernitrat versetzt, wobei ein voluminöser Niederschlag entstand. Das Filtrat davon wurde concentrirt bis fast zur Syrupconsistenz. Nach einigen Tagen hatte sich aus dieser Lösung auf dem Boden des Gefässes eine sehr harte Krystallkruste ausgeschieden. Diese wurde mehrmals

aus Wasser umkrystallisirt; schliesslich schied sich das Salz als schief abgeschnittene, zu Gruppen vereinigte Prismen aus. Diese wurden über Schwefelsäure getrocknet und analysirt.

1.	0,3005 gr. Substanz	gaben	0,0917 gr. Ag.
2.	0,2315 »	»	0,0707 »
3.	0,233 »	»	0,0734 »
4.	0,2836 »	»	0,1089 » H ₂ O und 0,2129 gr. CO ₂ .
5.	0,2549 »	»	0,0962 » » 0,1868 »
6.	0,1944 »	»	33,2 cbcm. N bei 18° und 755 mm. Hg.

Hieraus lässt sich die Formel $\text{AgNO}_3 + \text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ berechnen.

Berechnet:		Gefunden:					
		1.	2.	3.	4.	5.	6.
Ag	168	30,59	30,51	30,53	30,71	—	—
C ₆	72	20,40	—	—	—	20,47	19,99
H ₁₅	15	4,25	—	—	—	4,27	4,19
N ₅	70	19,83	—	—	—	—	—
O _{5,5}	88	—	—	—	—	—	19,60
	353						

Der Stickstoff der Salpetersäure wurde nach der Methode Schlösing-Tiemann als Stickoxyd bestimmt. Das Krystallwasser wurde als Gewichtsverlust bei 100° bestimmt.

1.	0,2438 gr. Substanz	gaben	16,1 cbcm. Stickoxyd bei 12,5° und 755 mm. Hg.
2.	0,2518 gr.	verloren bei 100°	0,0067 gr. an Gewicht.
3.	0,239 »	» 100°	0,006 » » »

Berechnet für		Gefunden:		
		1.	2.	3.
$\text{AgNO}_2 + \text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$:		1.	2.	3.
N	3,97	3,89	—	—
$\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	2,55	—	2,66	2,51

Das Salz ist ziemlich schwer in Wasser löslich, aber unlöslich in Alkohol und in Aether.

Einige Gramm dieses Silbersalzes wurden mit Schwefelwasserstoff zerlegt und die Lösung mit Phosphorwolframsäure versetzt; es schieden sich mikroskopische, nadelförmige Krystalle aus. Diese wurden abfiltrirt und durch Baryhydrat in oben angegebener Weise zerlegt. Nach Entfernung des Barytüberschusses reagierte die Lösung stark alkalisch und

enthielt ziemlich viel Kohlensäure. Um zu prüfen, ob aus dieser Lösung das oben beschriebene Silbersalz wieder zu gewinnen war, versetzte ich eine Portion der Lösung mit Silbernitrat. Hierbei schied sich eine ziemlich bedeutende Menge kohlensaures Silberoxyd aus, und aus der concentrirten Lösung schied sich eine kleine Menge des Silbersalzes aus. Nach Umkrystallisiren über Schwefelsäure wurde getrocknet und analysirt:

0,2228 gr. Salz gaben 0,0678 gr. Ag.

Berechnet für		Gefunden:
$\text{AgNO}_3 + \text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$:		
Ag	30,59	30,43 %.

Die Mutterlauge dieses Salzes gab aber nach weiterem Concentriren Krystalle eines anderen Silbersalzes, das sich als lange, feine Nadeln ausschied. Nach Zusatz von Alkohol und Aether wurde das Krystallisiren beschleunigt. Das Salz wurde 3 Mal umkrystallisirt, über Schwefelsäure getrocknet und analysirt.

1. 0,2025 gr. Substanz gaben 0,0536 gr. Ag.

2. 0,2183 » » » 0,0579 » »

3. 0,2296 » » » 0,0774 » H_2O und 0,1529 gr. CO_2 .

4. 0,1759 » » » 32,6 cbcm. N bei 21° und 750,5 mm. Hg.

Hieraus berechnet sich die Formel:



	Berechnet:		Gefunden:				%
			1.	2.	3.	4.	
Ag	108	26,54	26,47	26,52	—	—	%
C_6	72	17,69	—	—	18,16	—	»
H_{15}	15	3,69	—	—	3,75	—	»
N_6	84	20,64	—	—	—	20,81	»
O_8	128	—	—	—	—	—	»

407

0,159 gr. Substanz gaben bei Salpetersäurebestimmung nach der Schlösing-Tiemann'schen Methode 17,9 cbcm. Stickoxyd bei 19° und 756 mm. Hg. Hieraus wird der als Salpetersäure vorhandene Stickstoffgehalt zu 6,48 % berechnet, während die Formel $\text{AgNO}_3 + \text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2 \cdot \text{HNO}_3$ 6,88 % verlangt.

Eine andere Portion der Lösung des basischen Carbonates wurde mit Salzsäure bis zur sauren Reaction versetzt, worauf

bis fast zur Syrupconsistenz concentrirt wurde. Während zwei Tagen schieden sich aber keine Krystalle aus. Die ganze Lösung wurde eingetrocknet und der Rückstand so lange auf dem Wasserbade erhitzt, als noch Salzsäure entwich. Hierauf wurde in Wasser gelöst, mit Silbernitrat in Ueberschuss versetzt, von Chlorsilber abfiltrirt und eingeeengt. Aus der Lösung schieden sich keine Krystalle der Verbindung $\text{AgNO}_3 + \text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ aus, wohl aber auf Zusatz von Alkohol und Aether die oben beschriebene Silberverbindung $\text{AgNO}_3 + \text{C}_6\text{H}_{14}\text{H}_4\text{O}_2 \cdot \text{HNO}_3$. Dieses Salz wurde also auf zwei Wegen erhalten:

1. Aus dem Carbonate der Base durch Zusatz von Silbernitrat, wobei die für die Bildung des Salzes nöthige Menge Salpetersäure durch Ausfällung eines Theiles des zugesetzten Silbernitrates als kohlen-saures Silberoxyd erhalten wurde. In dieser Weise wurde aber nicht so viel Salpetersäure frei, als zur Ueberführung der ganzen vorhandenen Menge der Base $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2$ in das Salz $\text{AgNO}_3 + \text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2 \cdot \text{HNO}_3$ nöthig war. Ein Theil der Base schied sich also in Form des Salzes $\text{AgNO}_3 + \text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ aus. Hieraus kann geschlossen werden, dass die Base $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2$ vor dem Zusatze des Silbernitrates in Form eines basischen Carbonates vorhanden war.

2. Aus dem Chloride durch Silbernitrat, wobei eben die Menge Salpetersäure, welche gebraucht wurde, durch Bildung von Chlorsilber erhalten wurde.

Natürlich wird das Salz $\text{AgNO}_3 + \text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2 \cdot \text{HNO}_3$ auch durch Zusatz von Salpetersäure zu einer Lösung des Salzes $\text{AgNO}_3 + \text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2$ erhalten. Ebenso wird dieses Salz aus jenem gebildet, wenn man ein Molecül der Salpetersäure durch eine starke Base bindet. So habe ich eine abgewogene Portion des Salzes $\text{AgNO}_3 + \text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2 \cdot \text{HNO}_3$ mit ebensoviele Natronlauge versetzt, als zur Bindung der einen Hälfte der Salpetersäure nöthig war. Aus der Lösung krystallisirte darauf das Salz $\text{AgNO}_3 + \text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ aus.

0.1998 gr. über Schwefelsäure getrocknetes Salz gab 0.061 gr. Ag = 30.53% „ Die Formel verlangt 30.59% „

Das Salz $\text{AgNO}_3 + \text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_4\text{O}_2 \cdot \text{HNO}_3$ ist leicht in Wasser löslich, aber unlöslich in Alkohol und Aether. In diesen Beziehungen, sowie dem Aussehen nach stimmt es mit dem Lysatininsalz $\text{AgNO}_3 + \text{C}_6\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_2 \cdot \text{HNO}_3$ vollkommen überein. Wie ersichtlich, haben die beiden Salze auch analoge Zusammensetzung.

Das salpetersaure Salz der Base $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2$ wurde aus dem Salze $\text{AgNO}_3 + \text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2$ nach Entfernung des Silbers mit Schwefelwasserstoff und Concentriren der Lösung erhalten. Daraus krystallisirte eine kreideweisse, aus mikroskopischen Nadeln bestehende Masse, welche starke Neigung zum Effloresciren zeigte. Ueber Schwefelsäure getrocknet gab die Substanz folgende Analysenwerthe:

1. 0,2558 gr. Substanz gaben 0,1462 gr. H_2O und 0,2725 gr. CO_2 .
2. 0,2096 » » » 52,7 chem. N bei 14° und 741 mm. Hg.

Hieraus wird die Formel $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2 \cdot \text{HNO}_3 + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ berechnet.

	Berechnet:		Gefunden:	
			1.	2.
C_6	72	29,27	29,05	—
H_{16}	16	6,50	6,35	—
N_4	70	28,45	—	28,78
O_{11}	88	—	—	—
	246			

0,6184 gr. Substanz verloren bei 110° 0,0236 gr. an Gewicht, was 3,82% entspricht. Berechnet wird für $\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ 3,66%.

Das Nitrat ist nicht so sehr löslich in kaltem Wasser, aber leicht löslich in warmem.

Eine Wasserlösung dieses Salzes löst in der Wärme Kupferoxydhydrat auf; beim Erkalten der gesättigten Lösung scheiden sich dunkelblaue, prismatische Krystalle aus. Die Analysen dieses Salzes führen zu der Formel $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2 \text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$.

1. 0,2793 gr. Salz gaben 0,0381 gr. CuO .
2. 0,2572 » » verloren bei 100° 0,0236 gr. an Gewicht.

	Berechnet für		Gefunden:	
			1.	2.
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$:				
Cu	10,77		10,89	—
3 H_2O	9,16		—	9,17

Wenn das Salz längere Zeit über Schwefelsäure aufbewahrt wird, verliert es allmählig sein Krystallwasser. So habe ich in einer Portion des Salzes, die etwa 3 Wochen über Schwefelsäure getrocknet worden war, nur 2,66% Krystallwasser gefunden. Das Salz ist ziemlich schwer in Wasser löslich.

Die von mir unter den Spaltungsproducten des Hornsubstanzen gefundene neue Base hat die nämliche quantitative Zusammensetzung wie ein von Schulze und Steiger aus etiolirten Lupinenkeimlingen und Kürbiskeimlingen dargestellter Körper, Arginin, $C_6H_{14}N_4O_2$ ¹⁾. Diese Base wurde aus dem Wasserextracte der Cotyledonen auf die Weise dargestellt, dass zunächst die Eiweissstoffe entfernt und darauf mit Phosphorwolframsäure gefällt wurde. Der Niederschlag wurde mit Kalkmilch zerlegt und die Lösung der Base mit Salpetersäure versetzt und concentrirt. Nach einiger Zeit schied sich das salpetersaure Arginin aus. Ueber Schwefelsäure getrocknet zeigte dieses Salz dieselbe Zusammensetzung, wie das von mir analysirte Nitrat: $C_6H_{14}N_4O_2 \cdot HNO_3 + \frac{1}{2} H_2O$. Auch das Argininnitrat gab mit Kupferoxydhydrat ein Salz von der Formel: $Cu(NO_3)_2 + 2 C_6H_{14}N_4O_2 + 3 H_2O$. Silbersalze wurden von Schulze und Steiger nicht dargestellt. Indessen scheint es nach dem Gesagten sehr wahrscheinlich, dass meine Base mit dem Arginin identisch ist. Als sichergestellt darf aber die Sache noch nicht angesehen werden.

Ausserdem steht die Base $C_6H_{14}N_4O_2$ der quantitativen Zusammensetzung nach dem Lysatinin — $C_6H_{13}N_3O_2$ — ziemlich nahe. Für die Verwandtschaft mit Lysatin spricht auch die ganz analoge Zusammensetzung der beiden Silbersalze $AgNO_3 + C_6H_{14}N_4O_2 \cdot HNO_3$ und $AgNO_3 + C_6H_{13}N_3O_2$. Dazu kommt, dass beide Körper als Spaltungsproducte von Proteinkörpern auftreten.

Die nähere Untersuchung über die gefundene Base sowie über das Vorkommen derselben unter den Spaltungsproducten anderer Eiweisskörper möchte ich mir vorbehalten.

Lund, medicinisch-chemisches Laboratorium, im Juni 1894.

¹⁾ Diese Zeitschrift, Bd. XI, S. 43.